

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI
FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU



mr Jelena Tričković

PRIMENA SORPCIONIH PARAMETARA
ODABRANIH HIDROFOBNIH ORGANSKIH
POLUTANATA NA ORGANSKOJ MATERIJ
SEDIMENTA ZA PROCENU NJIHOVE
DOSTUPNOSTI U SISTEMIMA SEDIMENT-VODA

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2009. godina

Ova disertacija je rezultat istraživanja urađenih u okviru nekoliko projekata na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine Departmana za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu.

Zahvalnost pre svega želim da uputim mentorki prof. dr Ivani Ivančev-Tumbas na ukazanoj podršci i nesebičnoj pomoći tokom izrade ovog rada.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Boži Dalmaciji koji mi je pružio odlične uslove za rad i napredovanje, kao i bezrezervnu podršku tokom svih ovih godina.

Prof. dr Aleksandru Nikoliću želim da se zahvalim na razumevanju i ukazanom poverenju. Takođe, zahvaljujem se prof. dr Goranu Boškoviću na uloženom trudu pri oceni rada.

Na kraju bih želela da se zahvalim svim kolegama sa Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine i Katedre za fizičku hemiju koji su na bilo koji način doprineli izradi ovog rada, a naročito onima koji su mi pružali podršku svih ovih godina.

Novi Sad, 2009. godine

Autor

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	5
2.1. Značaj istraživanja sorpcije	5
2.2. Definicija biodostupnosti	7
2.3. Geosorbenti	8
2.3.1. Neorganska frakcija	8
2.3.2. Organska frakcija	10
2.3.2.1. Huminske supstance – podela i osobine	12
2.3.2.2. Mehanizmi nastanka huminskih supstanci	13
2.3.2.3. Karakterizacija huminskih kiselina	16
2.3.2.4. Fizičko-hemijske interakcije huminskih kiselina sa organskim jedinjenjima	17
2.4. Sorpcija organskih jedinjenja u sistemu sediment/voda	20
2.4.1. Definicije	20
2.4.2. Kvantitativan opis sorpcije	23
2.4.3. Pseudo-histereza i prividna irevezibilnost	25
2.4.4. Modeli za opisivanje sorpcije organskih jedinjenja na geosorbentima	26
2.4.4.1. Model ravnotežne raspodele	26
2.4.4.2. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije	28
2.4.4.3. Matematički modeli za predviđanje K_{OC} za hidrofobna organska jedinjenja	38
2.4.5. Uticaj sorpcije na (bio)dostupnost organskih polutanata	42
2.4.5.1. Mehanizmi spore desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja sa zemljišta/sedimenata	43
2.4.5.2. Modeli za opisivanje desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja sa zemljišta/sedimenata	44
2.5. Fizičko-hemijske metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata u sistemu sediment/voda	47
2.5.1. Ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta	49
2.5.2. Ekstrakcija rastvorom ciklodeksrina	50
2.5.3. Blaga ekstrakcija organskim rastvaračima	52
2.5.4. Superkrična ekstrakcija ugljen-dioksidom	52
2.5.5. Ekstrakcija (super)zagrejanom vodom	53
2.5.6. Ostale metode	53

3. EKSPERIMENTALNI DEO	55
3.1. Odabrana hidrofobna organska jedinjenja	55
3.2. Odabrani geosorbent	57
3.2.1. Karakterizacija sedimenta jezera Ludaš	59
3.2.2. Izolacija i karakterizacija huminskih kiselina i humina	61
3.3. Sorpcija i desorpcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu i izolovanim huminskim supstancama	62
3.3.1. Sorpcione izoterme	63
3.3.2. Desorpcione izoterme	65
3.3.3. Potencijalni izvori grešaka u eksperimentu sorpcije i desorpcije	66
3.3.4. Analiza podataka	67
3.4. Desorpcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta u odsustvu i posredstvom XAD-4 smole	68
3.4.1. XAD-4 smola	68
3.4.2. Priprema sedimenta za eksperiment desorpcije	69
3.4.3. Eksperiment desorpcije posredstvom XAD-4 smole	72
3.4.4. Eksperiment desorpcije u odsustvu XAD-4 smole	73
3.4.5. Kontrolni uzorci u eksperimentu desorpcije posredstvom XAD-4 smole	73
3.4.6. Analiza podataka	75
3.5. Spektroskopska istraživanja interakcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja i N-metilformamida	76
4. REZULTATI I DISKUSIJA	77
4.1. Karakterizacija sedimenta i izolovanih huminskih supstanci	77
4.1.1. Karakterizacija sedimenta jezera Ludaš	77
4.1.2. Karakterizacija izolovanih huminskih kiselina i humina	78
4.1.2.1. Rezultati elementarne analize	78
4.1.2.2. Rezultati infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom	82
4.2. Sorpcija i desorpcija pentahlorbenzena i lindana na sedimentu i izolovanim huminskim supstancama	86
4.2.1. Evaluacija linearnog i Freundlich-ovog modela za modelovanje podataka sorpcionih i desorpcionih izotermi	87
4.2.2. Sorpcija i desorpcija pentahlorbenzena	92
4.2.3. Sorpcija i desorpcija lindana	101
4.2.4. Sorpciono-desorpciona histereza	105
4.2.5. Zaključna razmatranja rezultata sorpcije i desorpcije	111
4.3. Desorpcija pentahlorbenzena, lindana i pentahloranilina sa sedimenta u odsustvu i posredstvom XAD-4 smole	121
4.3.1. Kinetika desorpcije u odsustvu XAD-4 smole	129

<i>4.3.2. Kinetika desorpcije posredstvom XAD-4 smole</i>	130
4.3.2.1. Uticaj „starenja“ na desorpciju	133
4.3.2.2. Uticaj veličine čestica sedimenta na desorpciju	137
<i>4.3.3. Jednostavna XAD-4 ekstrakcija kao metod procene dostupnosti organskih jedinjenja sa sedimenta</i>	140
5. ZAKLJUČAK	144
6. SUMMARY	153
7. LITERATURA	163
PRILOG	178

1. UVOD

Zagađenost sedimenata, koja za posledicu ima ispoljavanje toksičnih efekata na živi svet akvatičnih ekosistema, predstavlja problem svuda u svetu, a posebno u zemljama sa dugom industrijskom tradicijom, a naročito u onima, u koje se svakako može ubrojati i naša zemlja, u kojima se prečišćavanju otpadnih voda ne pridaje dovoljna pažnja.

Razvoj legislative u oblasti upravljanja sedimentom predstavlja glavnu pokretačku silu koja stimuliše istraživanja. Iako je problem zagađenih sedimenata prisutan u svim razvijenim zemljama, ovoj problematici u zakonodavnom smislu nije posvećena jednaka pažnja. Istraživači u Severnoj Americi (SAD i Kanada) bili su prvi koji su razvili testove toksičnosti za sediment, kao i regulatorne instrumente za monitoring i kontrolu zagađenosti sedimenata. U Evropi su istraživanja i zakonska regulativa u oblasti manje koherentni jer države članice Evropske unije razvijaju kriterijume kvaliteta i strategiju monitoringa nezavisno jedna od druge. Međutim, prekretnicu u ovom pristupu u Evropi predstavlja pojavljivanje Okvirne direktive Evropske unije o vodama (2000/60/EC) (u daljem tekstu Direktiva) koja predstavlja najznačajniji zakonski instrument u oblasti upravljanja vodama, koji će promeniti pristup u oblasti upravljanja akvatičnim ekosistemima sa implikacijama u pogledu praćenja kvaliteta sedimenata kao integralnih delova akvatičnih ekosistema. Srbija nema zakonsku regulativu u oblasti, ali će svakako morati da razvije ili bar primeni postojeća znanja iz oblasti upravljanja sedimentom u skorijoj budućnosti.

Sediment je esencijalna, dinamička komponenta svih vodenih sistema koja zbog snažno izražene tendencije vezivanja predstavlja rezervoar toksičnih i perzistentnih jedinjenja antropogenog porekla. Akumulacija toksičnih supstanci u sedimentu može imati mnogo štetnih efekata na ekosistem, kako

jasno vidljivih, tako i onih diskretnih i nevidljivih. U mnogim slučajevima, vidljivi i lako prepoznatljivi dokazi o štetnom dejstvu na rezidentnu biotu su podudarni sa određenim koncentracijama polutanata u sedimentu. Češći su, međutim, manje vidljivi efekti na biološke zajednice i ekosisteme koji su uslovljeni različitim koncentracijama zagađujućih materija u sedimentu, ali ih je i teže identifikovati. Pokazalo se da slične koncentracije zagađujućih materija mogu prouzrokovati različite ekotoksične efekte u različitim sedimentima jer je toksičnost uslovljena stepenom kojim konstituenti sedimenta vezuju zagađujuće materije. S obzirom da kapacitet sedimenata za vezivanje polutanata varira u zavisnosti od njihovih fizičko-hemijskih osobina, variraće i stepen toksičnog efekta za istu ukupnu koncentraciju zagađujućih materija. Dostupnost hidrofobnih organskih polutanata je važna i sa aspekta procene bioremedijacionog potencijala sedimenata zagađenih hidrofobnim organskim polutantima što je veoma značajno ako se uzme u obzir da je bioremedijacija perspektivna i jeftina remedijaciona tehnologija sa najmanje negativnih efekata na okolinu.

Biodostupnost organskih jedinjenja uslovljena je vrstom i intenzitetom interakcija u sistemu sediment/voda, a kada su u pitanju hidrofobna organska jedinjenja, sorpcija na organskoj materiji sedimenata predstavlja najznačajniju interakciju. Organska materija igra presudnu ulogu u procesima koji utiču na ponašanje organskih polutanata u složenim sistemima akvatičnih sedimenata, što je u najvećoj meri uslovljeno njenom heterogenom hemijskom strukturom. O biodostupnosti i najznačajnijim klasama konstituentata zemljišta/sedimenata (jednim imenom nazvanim *geosorbenti*) i njihovim osobinama koje utiču na biodostupnost organskih polutanata, biće reči u poglavljima 2.2 i 2.3.

Istraživanja u oblasti sorpcije organskih polutanata na sedimentima/zemljištima su veoma intenzivna u poslednjih 20-tak godina jer je sorpcija jedan od najznačajnijih procesa u sistemu sediment/voda koji utiče na sudbinu i ponašanje jedinjenja u okolini. Tako od afiniteta nekog organskog jedinjenja prema različitim komponentama čvrste faze sedimenta/zemljišta zavisi mehanizam transporta jedinjenja kroz porozne medijume, kao što je sistem sediment/voda. Takođe, sorbovana jedinjenja

manje su podložna fotohemijskim procesima, a sorpcija menja ponašanje jedinjenja i u drugim hemijskim reakcijama, kao što su hidroliza ili redoks reakcije. Znanje o sorpciji organskih polutanata na sedimentima i zemljištima je pronašlo svoju svrhu u brojnim primenama. Neki primeri su: modelovanje transporta polutanata u sedimentima i zemljištu, zaštita životne sredine kroz razvijanje kriterijuma kvaliteta, interpretacija testova toksičnosti i odluke o remedijaciji zagađenih područja. Detaljno o sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja biće reči u poglavlju 2.4, a u poglavlju 2.5 biće objašnjen uticaj sorpcije na (bio)dostupnost organskih polutanata.

Korišćenje ukupnih koncentracija, dobijenih konvencionalnim analitičkim metodama, za procenu rizika zagađenih sedimenata po okolinu najčešće prevazilazi stvarni rizik, pa su istraživanja u poslednjih petnaestak godina delom usmerena na razvoj jednostavnih i brzih hemijskih testova za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata. Pregled fizičko-hemijskih metoda za procenu (bio)dostupnosti hidrofobnih organskih jedinjenja dat je u poglavlju 2.6.

Cilj ovoga rada je bio:

1. Ispitati sorpciju i desorpciju odabranih hidrofobnih organskih polutanata, pentahlorbenzena i lindana, na izolovanim huminskim kiselinama i huminima u cilju proučavanja mehanizma sorpcije/desorpcije, odnosno pronalaženja veze između strukturnih karakteristika izolovanih huminskih kiselina i humina i sorpcionih i desorpcionih parametara. Oba izabrana jedinjenja se nalaze na listi prioriternih supstanci za koje je zahtevano izvođenje kriterijuma kvaliteta za sediment prema Direktivi, a lindan se nalazi i na listi supstanci sa hormonskom aktivnošću (Agencija za zaštitu okoline Ujedinjenog Kraljevstva (UKEA), Američka agencija za zaštitu okoline (USEPA)).

Kao geosorbent izabran je sediment jezera Ludaš jer je nedavnim istraživanjima utvrđen značajan stepen njegovog zagađenja hidrofobnim organskim polutantima iz grupe organohlornih pesticida. Organska materija sedimenta jezera Ludaš izolovana je

primenom sekvencijalne bazne ekstrakcije, a sastav i struktura izolovanih huminskih kiselina i humina su detaljno ispitani primenom elementarne analize i infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom. Rezultati ovog dela istraživanja su dati u poglavlju 4.1., a rezultati sorpcije i desorpcije u poglavlju 4.2.

Proučavanje sorpcije/desorpcije odabranih organskih jedinjenja na frakcijama organske materije izolovanim iz istog uzorka sedimenta imalo je za cilj izvođenje pouzdanijih zaključaka o značaju pojedinih konstituenata prirodnih organskih materija u sorpciji/desorpciji organskih polutanata, a time i u kontroli (bio)dostupnosti. Pregledom literature utvrđeno je da je većina do sada sprovedenih istraživanja sorpcije i desorpcije organskih polutanata urađena na prirodnoj organskoj materiji sedimenata/zemljišta koja je izolovana u jednom koraku ili na uzorcima dobijenim mešanjem različitih frakcija prirodne organske materije datog sedimenta/zemljišta, a značaj pojedinih osobina geosorbenata u sorpciji procenjivan je u studijama sprovedenim na uzorcima različitog porekla i sa različitih lokacija, što je dovelo do veoma različitih rezultata i zaključaka u oblasti sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na geosorbentima. Proučavanje sorpcije i desorpcije odabranih organskih jedinjenja na sekvencijalno ekstrahovanim huminskim kiselinama i huminima iz jednog uzorka, u ovom radu, imalo je za cilj izvođenje jednoznačnijih zaključaka o mehanizmu sorpcije/desorpcije i značaju pojedinih konstituenata prirodnih organskih materija u kontroli (bio)dostupnosti.

2. Ispitati desorpciju odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta jezera Ludaš u cilju daljeg proučavanja mehanizma sorpcije/desorpcije, kao i proučavanja uticaja veličine čestica i vremena uravnotežavanja na brzinu desorpcije. Ispitana je kinetika desorpcije pentahlorbenzena, lindana i pentahloranilina posredstvom čvrstog adsorbenta, XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole, u cilju određivanja potencijala za korišćenje ove jednostavne i brze metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata. Rezultati ovog dela istraživanja su dati u poglavlju 4.3.

2. OPŠTI DEO

2.1. Značaj istraživanja sorpcije

Prva indikacija da je sorpcija značajan proces u određivanju sudbine i ponašanja organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima jeste saznanje da organska jedinjenja vezana u sedimentima nisu u potpunosti dostupna organizmima, što su pokazali rezultati studija koje su koristile ukupne koncentracije organskih polutanata u sedimentu za interpretaciju rezultata toksičnosti (*Alexander, 2000; Reid i sar., 2000a*). Takođe, u ekperimentima u kojima je korišćena destilovana voda uočeni su izraženiji efekti (akumulacija, letalni efekti) u poređenju sa eksperimentima u kojima su primenjene iste koncentracije polutanata, ali u prisustvu suspendovanih čestica ili rastvorene organske materije (*Landrum i sar., 1985*). Poznavanje koeficijenata raspodele organskih jedinjenja između čvrste faze i vode se, stoga, pokazalo kao veoma važan faktor neophodan za interpretaciju hemijskog kvaliteta vode. Ovo saznanje je iniciralo brojne laboratorijske studije čiji cilj je bio određivanje korelacija između koeficijenata raspodele oktanol/voda (K_{OW}), koeficijenata raspodele sediment/voda normalizovanog na sadržaj organskog ugljenika (K_{OC}) i akumulacije organskih jedinjenja u masnim tkivima živih organizama. Ove relacije su razvijene u okviru modela ravnotežne raspodele koji je doveo do razvoja kriterijuma kvaliteta za sediment (*Van der Kooij i sar., 1991*).

Model ravnotežne raspodele pretpostavlja da se jedinjenja raspodeljuju između vode i sedimenta, pa se 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. Ovaj pristup za izvođenje kriterijuma kvaliteta za sediment zasnovan je na sledećim pretpostavkama:

- jedinjenje se u sistemu sediment-voda nalazi u stanju ravnoteže između sedimenta, porne vode i organizama bentosa,
- koncentracija jedinjenja se u bilo kojoj od tri faze (sediment, porna voda, organizmi bentosa) može predvideti ako je poznata koncentracija u bilo kojoj od njih na osnovu odgovarajućih koeficijenata raspodele, i
- koncentracija u sedimentu koja prouzrokuje toksičan efekat se može predvideti na osnovu koeficijenta raspodele organskih jedinjenja normalizovanih na sadržaj organskog ugljenika i odgovarajuće koncentracije u vodi.

Istraživanja sprovedena tokom poslednjih petnaestak godina, koja su pokazala da je određena frakcija organskog jedinjenja vezana za organsku materiju i nije dostupna organizmima, odnosno da je organizmima dostupna samo ona frakcija organskog jedinjenja koja se nalazi u rastvorenom obliku u pornoj vodi, dovela su u pitanje ispravnost modela ravnotežne raspodele. Zbog toga je uveden pojam biodostupnosti. Uopšteno, samo ona frakcija organskog jedinjenja koja je biodostupna, a ne ukupna količina polutanta, predstavljaće rizik po okolinu. Uprkos ovim saznanjima, danas se u zemljama koje prednjače u oblasti upravljanja sedimentom (Holandija, SAD, Kanada) za procenu kvaliteta sedimenta još uvek koriste metodologije u okviru kojih su kriterijumi kvaliteta za sediment izvedeni korišćenjem modela ravnotežne raspodele.

Pored značaja koji ima za procenu rizika po okolinu, biodostupnost se može posmatrati i sa stanovišta bioremedijacije. Naime, istraživanja bioremedijacije sedimenata i zemljišta zagađenih organskim mikropolutantima pokazala su da se biorazgradnja odvija u jednom dvofaznom procesu: prva faza obuhvata kratak period brze razgradnje koji je zatim praćem dužim periodom spore razgradnje (*Allard i sar., 2000; Xing i Pignatello, 1997; Pignatello i Xing, 1996; Carrol i sar., 1994; Ball i Roberts, 1991*). Ovo dvofazno ponašanje obično rezultuje nepotpunim uklanjanjem organskih jedinjenja iz sedimenta/zemljišta, odnosno postojanjem rezidualne koncentracije organskih jedinjenja u matriksu nakon

završene remedijacije. U mnogim slučajevima, visina rezidualne koncentracije povezana je sa biodostupnošću. Dakle, biodostupnost predstavlja jedan od ključnih faktora koji utiču na efikasnost (domašaj) razgradnje organskih jedinjenja u zagađenim sedimentima i zemljištima.

2.2. Definicija biodostupnosti

Pojam biodostupnosti se, dakle, može definisati sa dva stanovišta: sa ekotoksikološkog stanovišta kao stvarna biodostupnost i sa stanovišta bioremedijacije, kao potencijalna ili biodegradabilna biodostupnost. Stoga, nije neobično što se u literaturi može naći više različitih definicija ovog pojma:

- a. Biodostupnost predstavlja dostupnost jedinjenja za asimilaciju i moguću toksičnost (*Alexander, 2000*).
- b. Termin biodostupnost označava dostupnost za prolaz kroz ćelijsku membranu i prodor u ćeliju (*Alexander, 2000*).
- c. Biodostupnost predstavlja složeni interaktivni efekat mnogobrojnih fizičko-hemijskih faktora na brzinu i domašaj bioremedijacije (*Mueller i sar., 1996*).
- d. Biodostupna frakcija polutanta je frakcija koja se može desorbovati ili razgraditi za određeno vreme (*Bonten i sar., 1999*).
- e. Biodostupnost opisuje fenomen zavisnosti bioremedijacije zemljišta zagađenih hidrofobnim jedinjenjima od brzine i stepena desorpcije sa čvrstog matriksa (*Mihelčić i sar., 1993*).
- f. Biodostupnost jedinjenja je određena odnosom brzine prenosa mase i unutrašnje aktivnosti ćelija mikroorganizama. Smanjena biodostupnost polutanata u zemljištu prouzrokovana je sporim prenosom mase do mikroorganizama (*Bosma i sar., 1997*).

Sasvim je jasno da se prve dve definicije biodostupnosti odnose na ekotoksikološki aspekt, dok poslednje četiri definišu biodostupnost iz

perspektive bioremedijacije. Potrebno je međutim naglasiti da se definicije ne mogu primeniti van opsega originalnog konteksta. Drugim rečima, definicija korišćena u jednoj studiji ne mora obavezno biti relevantna u nekoj drugoj. Ovo je posledica toga što je biodostupnost kontrolisana brojnim fizičko-hemijskim faktorima i fizičko-hemijskim interakcijama u sistemu sediment/voda, dok uslovi sredine, kao što su pH, temperatura i vlažnost sedimenta, imaju važnu ulogu u određivanju smera i intenziteta određene interakcije. Poznato je da geohemijske osobine sedimenta, kao što su količina organskog ugljenika i osobine organske materije, utiču na vrstu i intenzitet interakcija između hidrofobnih organskih polutanata i geosorbenta, a time i na biodostupnost organskih polutanata, prvenstveno zbog njihove sorpcije na organskoj materiji. U narednom poglavlju biće dat pregled najznačajnijih konstituentata geosorbenata i njihovih osobina koje utiču na sorpciju organskih polutanata, a time i na njihovu biodostupnost u sistemu sediment/voda.

2.3. Geosorbenti

Zemljište, sedimenti i čvrste čestice suspendovane u vodi, jednim imenom nazvani *geosorbenti*, predstavljaju heterogenu čvrstu fazu čije osnovne konstituente predstavljaju, pre svega, mineralna i organska materija. Zahvaljujući osobinama mineralne i organske materije, površina geosorbenata ima takve hemijske i strukturne osobine koje im omogućavaju da sorbuju različite organske polutante.

2.3.1. Neorganska frakcija

Neorgansku frakciju sedimenta čine minerali gline (npr. kaolinit, smektit, hlorit) i drugi alumosilikati (npr. zeoliti, kvarc, feldspar), kalcijum-karbonat (npr. kalcit, dolomit) i minerali gvožđa (npr. getit, hematit, magnetit, siderit, pirit). Primarni minerali imaju kristalnu strukturu, a osnovnu jedinicu čine tetraedri sastavljeni od četiri jona O^{2-} koji okružuju centralni katjon Si^{4+} , i

oktaedri sastavljeni iz šest jona OH^- raspoređenih oko većeg katjona Al^{3+} . Sekundarni minerali nastaju u sedimentu/zemljištu degradacijom primarnih minerala dejstvom fizičkih procesa (abrazija, kvašenje i sušenje, zamrzavanje i topljenje vode “zarobljene” u kristalnoj strukturi, termička ekspanzija i kontrakcija pod dejstvom Sunčevog zračenja), hemijskih procesa (voda je dominantan agens koji prouzrokuje hidrataciju, hidrolizu, oksido-redukciju) i bioloških procesa. Struktura sekundarnih minerala je slična strukturi primarnih minerala: sastavljeni su od tetraedara silicijuma koji čine slojevite silikate i koji su vezani sa slojevima aluminijuma i/ili magnezijuma koordiniranim sa hidroksil-jonima.

Sa teksturalnog aspekta, glina je mineralna frakcija čiji prečnik čestica je manji od 0,002 mm. Mali prečnik čestica gline obezbeđuje veliku specifičnu površinu, pa se frakcija gline smatra veoma važnom hemijski aktivnom komponentom površine većine čvrstih faza u procesima sorpcije, desorpcije i površinske katalize (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*). Površina gline ima polarnu i jonsku prirodu zbog negativnog naelektrisanja koje potiče od nezasićenih valenci na ivicama kristalne rešetke slojevitih silikata i hidroksida aluminijuma, disocijacije hidroksilnih grupa i izomorfne supstitucije (Al^{3+} se u kristalnoj rešetki zamenjuje sa Si^{4+} , dok Fe^{2+} i Mg^{2+} zamenjuju Al^{3+}). Polarna i jonska priroda ovih površina prouzrokuje privlačenje između čvrste faze i jedinjenja, koja su takođe polarne ili jonske prirode (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Od drugih mineralnih faza značajnih sa aspekta fizičko-hemijskih interakcija u sistemu sediment/voda, značajni su amorfni i u različitoj meri iskristalisani oksidi Mn, Al i Fe koji zbog svojih amfoternih svojstava, kao i velike specifične površine, imaju visok kapacitet za adsorpciju (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Kada je u pitanju sorpcija nepolarnih hidrofobnih organskih jedinjenja, mineralna materija može imati značajniju ulogu samo u slučaju veoma niskog sadržaja organskog ugljenika, manjeg od 0,01% (*Huang i sar., 2003; Mader i sar., 1997; Schwarzenbach i Westall, 1981*). Mehanizmi koji dovode do ovog vezivanja su: adsorpcija na specifične površine

interakcijama tipa elektron donor-elektron akceptor i adsorpcije naelektrisanih molekula na suprotno naelektrisane površine uspostavljenjem elektrostatičkih interakcija.

Značaj mineralne materije ogleda se u tome što ona može uticati na sposobnost huminskih supstanci da vezuju hidrofobna organska jedinjenja. Interakcija mineralnih površina sa amorfnom alifatičnom organskom materijom rezultuje premeštanjem u amorfnoj oblasti i kondenzovanijom formom, što doprinosi poboljšanoj sorpciji organskih polutanata (*Gunasekara i Xing, 2003*).

2.3.2. Organska frakcija

Organsku frakciju sedimenta/zemljišta čini ukupni organski materijal, uključujući organske supstance rastvorljive u vodi, huminske supstance (HS), kerogen, mikrobiološku biomasu i delove biljaka u različitim fazama razgradnje (*Cuypers i sar., 2002*), ali i organske materije antropogenog porekla kao što su ugljenične strukture velikih specifičnih površina, kao i ulja i površinski aktivne supstance (*Luthy i sar., 1997*).

Sem vode, HS su prisutne u svim zemljištima i sedimentima čineći najznačajniji udeo u prirodnoj organskoj materiji geosorbenata (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*), zbog čega imaju veliki uticaj na biodostupnost organskih polutanata (*Haitzer i sar., 1999; Schlautman i Morgan, 1993*). HS su polimerna jedinjenja, čija struktura nije jasno definisana. Nastaju kao rezultat mikrobiološke aktivnosti od prekursora organskog porekla reakcijama kondenzacije, polimerizacije, oksidacije i redukcije. HS se razlikuju od biopolimera (lignina i proteina), po svojoj heterogenosti i složenoj hemijskoj strukturi (*Allen-King i sar., 2002*).

Kerogen i druge ugljenične strukture velikih specifičnih površina se nalaze u geosorbentima u količinama od nekoliko procenata do više od polovine ukupnog organskog ugljenika (*Song i sar., 1995*). Kerogen nastaje prirodnim procesima tokom starenja sedimentnih stena, a potiče i iz uglja.

Kerogen ima trodimenzionalnu strukturu sa aromatičnim jezgrima međusobno povezanim alifatičnim mostovima. Aromatični fragmenti sačinjavaju slojeve međusobno razdvojene šupljinama prosečne širine 30-40 nm, dok alifatični mostovi mogu sadržati linearne ili razgranate lance sa funkcionalnim grupama koje sadrže kiseonik ili sumpor (*Huang i sar., 2003*). Kerogen se može klasifikovati na tri glavna tipa u zavisnosti od polaznog materijala iz kojeg je dobijen i na osnovu razlika u hemijskoj strukturi. Kerogen tipa I nastaje pod redukujućim uslovima iz morskih algi. Ima visok H/C atomski odnos i važan je polazni materijal za dobijanje nafte. Kerogen tipa II nastaje iz biljnog materijala kopnenih biljaka (polen, smola, vosak) ili iz fito- i zoo-planktona. Ima relativno visok H/C i O/C atomski odnos. Kerogen tipa III nastaje iz ostataka viših kopnenih biljaka i ima veći sadržaj kiseonika. Najzastupljeniji je kerogen tipa II (*Allen-King i sar., 2002*).

Prisustvo ugljeničnih struktura velikih specifičnih površina rezultat je nepotpunog procesa sagorevanja/pirolize vegetacije ili fosilnih goriva. Za različite forme ugljeničnih struktura koriste se različiti nazivi, kao što su čađ, crni ugljenik, ugalj, elementarni ugljenik, grafitni ugljenik, ugljenisane čestice, ugljenični materijali velike specifične površine i dr., koji zapravo govore o procesu nastajanja ili korišćenoj tehnici za njihovu karakterizaciju. Ovi materijali su uvek prisutni u sedimentima i obično učestvuju u količini od 1-10% u ukupnom organskom ugljeniku (*Schwarzenbach i sar., 2003*). Odlikuju se visokom poroznošću, velikom specifičnom površinom, nepolarne su i aromatične strukture (mali udeo O i H i povećan sadržaj C), pa imaju visok afinitet prema organskim polutantima, naročito planarnim aromatičnim jedinjenjima (*Ran i sar., 2002; Chiou i sar., 2000; Næs i sar., 1998*), i predstavljaju izuzetno postojan oblik organske materije.

Budući da HS predstavljaju dominantne organske komponente u geosorbentima, o njihovim osobinama, mehanizmima nastanka, metodama karakterizacije i fizičko-hemijskim interakcijama sa organskim polutantima biće više reči u narednom poglavlju.

2.3.2.1. Huminske supstance – podela i osobine

Huminske supstance (HS) su najznačajnije prirodne organske materije u vodenim ekosistemima koje učestvuju u značajnoj meri u ciklusu ugljenika na Zemlji, imajući jak uticaj na biogeochemijske cikluse supstanci prirodnog i antropogenog porekla u akvatičnim sredinama (*Sierra i sar., 2004*).

HS su tamno obojene (od žute do braon boje). Nastaju nebiogenetskim reakcijama umrežavanja, uključujući kondenzacije, polimerizacije, oksidacije i redukcije, kojima se organska jedinjenja relativno niskih molekulskih masa, nastala kao sporedni proizvodi mikrobiološke razgradnje biopolimera (naprimer, proteini i ugljeni hidrati) i lignina, povezuju u HS veoma složene strukture (*Rashid, 1985*) koje je nemoguće opisati tačno određenim i definisanim hemijskim strukturama.

Pošto nemaju dovoljno definisanu strukturu, ne mogu se klasifikovati kao bilo koja druga klasa hemijskih jedinjenja, pa se tradicionalno karakterišu prema rastvorljivosti. Prema empirijskoj klasifikaciji Hoppe-Seyler-a, HS se prema njihovom ponašanju prema rastvaračima mogu podeliti u tri klase (*Pfendt, 2002*):

- *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 pri višim pH vrednostima (obično se kao granica uzima pH 8), i
- *Humin* (Hu) – predstavlja prostorno umreženu makromolekularnu supstancu koja nije rastvorna ni u čemu.

Ova podela se ujedno poklapa sa opsezima molekulskih masa huminskih supstanci: FK od nekoliko stotina do nekoliko hiljada Da, HK do nekoliko desetina hiljada Da, a Hu do nekoliko stotina hiljada Da (*Pfendt, 2002*). FK su generalno više alifatične, a manje aromatične nego HK. HK su 2-25 puta veći molekuli od FK i sadrže manje karboksilnih i fenolnih grupa, što ih čini manje polarnim, slabije rastvorljivim i više kondenzovanim formama u odnosu na FK (*Calace i sar., 1999; De Paolis i Kukkonen, 1997*). Fizičke i

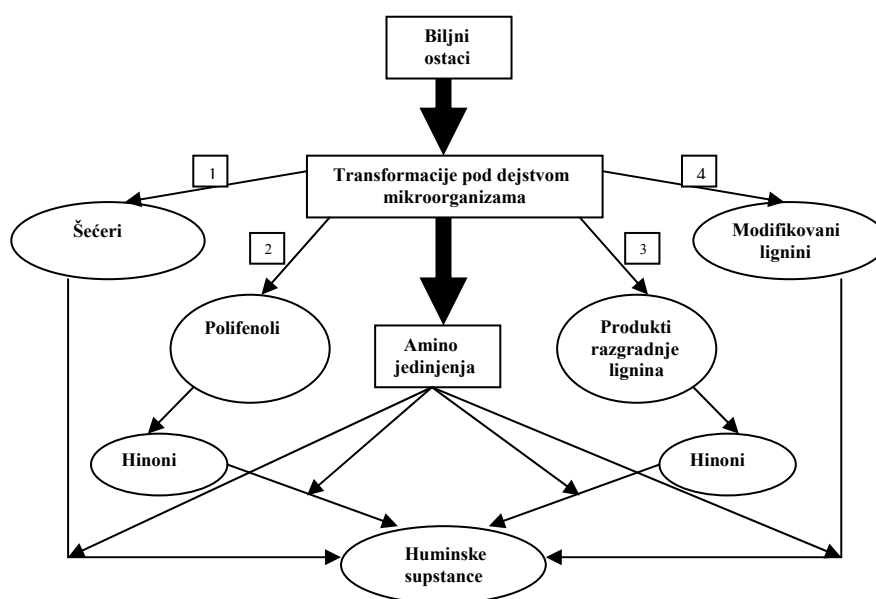
hemijske osobine Hu su mnogo manje poznate, verovatno zbog njegove nerastvorljivosti, jer je time ograničen broj instrumentalnih metoda koje se mogu koristiti za njegovo proučavanje. Neki autori smatraju da struktura Hu može sadržavati nepromenjen ili transformisan lignin i polisaharide, strukture nalik huminskim kiselinama i neke ugljenične materijale velike specifične površine (*Song i sar., 1995; Rice i MacCarthy, 1990*). Takođe, smatra se da je Hu prekursor kerogena i makromolekula sa molekulskim masama većim od molekulskih masa huminskih kiselina (*Huang i sar., 2003*).

Proučavanje i karakterizacija HS daje važnu informaciju o poreklu organskog ugljenika, kao i o mogućim mehanizmima njihovog nastanka (*Calace i sar., 1999*).

2.3.2.2. Mehanizmi nastanka huminskih supstanci

Na slici 1 predstavljeno je nekoliko mehanizama nastanka huminskih supstanci u zemljištima i sedimentima. Prema Selman-Waksman-ovoj klasičnoj ligninskoj teoriji, HS su modifikovani lignini koji zaostaju nakon mikrobiološke razgradnje (*pravac 4*), koji dalje podležu modifikacijama dajući prvo HK, a zatim i FK. *Pravac 1*, koji je manje značajan, pretpostavlja da su HS nastale iz šećera. Savremeno gledište geneze huminskih supstanci predstavlja polifenolna teorija (*pravci 2 i 3*) koja uključuje hinone kao intermedijere u njihovom nastanku. U okviru *pravca 3*, lignin i proizvodi njegove razgradnje su važne komponente u stvaranju huminskih supstanci. Fenolni aldehidi i kiseline koji nastaju iz lignina tokom mikrobiološke razgradnje, prevode se pod dejstvom enzima u hinone, koji dalje polimerizacijom daju makromolekule huminskih supstanci. *Pravac 2* je analogan *pravcu 3*, osim što se polifenoli sintetizuju mikrobiološki iz neligninskog izvora (npr. celuloza), a zatim se enzimskom oksidacijom prevode u hinone, koji polimerizacijom daju HS (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Elementarni sastav i struktura huminskih supstanci zavisi od sastava prekursorskog materijala i od uslova sredine gde su nastajale. Rezultat toga je da postoji beskonačan broj mogućih struktura. Međutim, HS određenih sredina imaju neke opšte sličnosti, pre svega zato što su varijacije u prekursorskom materijalu donekle ograničene. Tako, HS akvatičnih sredina sadrže vrlo malo aromatičnih struktura u poređenju sa zemljišnim i močvarnim, zato što je kod njih učešće suvozemnih biljaka koje sadrže lignin, kao glavni izvor aromatičnih struktura, vrlo mali. Kao rezultat toga, HS akvatičnih sredina su pretežno alifatične strukture. Međutim, kada su kopnene vode pod jakim uticajem suvozemnog prekursorskog materijala, HS reka, jezera i podzemnih voda se relativno malo razlikuju od zemljišnih huminskih supstanci (Pfendt, 2002).



Slika 1. Mehanizmi nastanka huminskih supstanci
(Aboul-Kassim i Simoneit, 2001)

Prema modelu koji su dali Schulten i Schnitzer (1997) zemljišne HK imaju molekulsku formulu $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$, sa molekulskom masom od 5540 Da, dok su atomski odnosi H/C, O/C i C/N 1,06, 0,29 i 61,6, redom. Glavnu

strukturnu karakteristiku predstavljaju prosta i kondenzovana aromatična jezgra, u velikoj meri supstituisana karboksilnim i hidrosilnim grupama, kraćim alifatičnim nizovima koji su eventualno etarski vezani za sledeću strukturnu jedinicu. Ređe se nalaze alifatične karboksilne i alkoholne grupe i heterociklični prstenovi. Ovaj model ne prikazuje učešće monosaharidnih jedinica, zatim aminokiselina, hinonskih, amidnih i tio-struktura, koje prema mnogim istraživanjima učestvuju u strukturi zemljišnih huminskih kiselina (*Knicker, 2004*). Neke važnije funkcionalne grupe huminskih kiselina date su u tabeli 1 (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Tabela 1. Neke važnije funkcionalne grupe huminskih kiselina

Funkcionalne grupe	Strukture
<u>Kisele grupe</u>	
Karboksilna grupa	$R-C=O(-OH)$
Enol	$R-CH=CH-OH$
Fenolna jedinjenja	$Ar-OH$
Hinon	$Ar =O$
<u>Neutralne grupe</u>	
Alkoholna OH	$R-CH_2-OH$
Etar	$R-CH_2-O-CH_2-R$
Aldehid	$R-C=O(-H)$
Estar	$R-C=O(-OR)$
Keton	$R-C=O(-R)$
<u>Bazne grupe</u>	
Amin	$R-CH_2-NH_2$
Amid	$R-C=O(-NH-R)$

R = alkilna grupa, Ar = arilna grupa

Broj polarnih grupa (meru polarnosti predstavlja atomski odnos O/C) može značajno da varira u zavisnosti od tipa organskog materijala. Tako, jako polarne fulvokiseline imaju O/C u opsegu 0,71-0,75, huminske kiseline oko 0,45-0,51, a humin oko 0,46 (*Allen-King i sar., 2002*).

2.3.2.3. Karakterizacija huminskih kiselina

Detaljna karakterizacija huminskih kiselina zahteva primenu različitih analitičkih metoda uključujući hemijske, spektroskopske i hromatografske metode kombinovane sa specifičnim metodama frakcionisanja (*Sierra i sar., 2004*). Najčešće korišćene metode za određivanje hemijskih i strukturnih karakteristika huminskih kiselina su elementarna analiza i infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR spektroskopija), kao i nuklearno magnetna rezonanca (NMR).

Elementarnom analizom se određuje elementarni sastav huminskih kiselina, odnosno sadržaj C, H, N, S i O. Različiti atomski odnosi H/C, N/C, O/C i (N+O)/C se primenjuju za utvrđivanje porekla organske materije, stepena kondenzacije i uslova sredine pod kojim su huminske kiseline nastale (*Rice i MacCarthy, 1991*), a koriste se i za utvrđivanje zavisnosti između afiniteta za sorpciju organskih jedinjenja i osobina geosorbenata. Najznačajniji atomski odnosi korišćeni za opisivanje osobina organske materije i korelaciju sa sorpcionim parametrima su H/C, koji predstavlja stepen aromatičnosti organske materije (*Kang i Xing, 2005; Thomsen i sar., 2002; Perminova i sar., 1999, 2001*), i (N+O)/C, koji se naziva i indeksom polarnosti (*Gunasekara i Xing, 2003; Xing i sar., 1994*). U interpretaciji korelacija parametara sorpcije i atomskih odnosa treba voditi računa da funkcionalne grupe koje se različito ponašaju u sorpciji organskih jedinjenja mogu dati iste vrednosti za npr. H/C atomski odnos, tako da rezultati ne moraju obavezno biti jednoznačni. Tako npr. COOH i –CH=CH– grupe imaju isti H/C atomski odnos, a različito se ponašaju u sorpciji organskih jedinjenja. Dok aromatičnost generalno pogoduje sorpciji, visoka koncentracija hidrofilnih karboksilnih grupa suzbija sorpciju neplarnih hidrofobnih organskih jedinjenja. Zbog pomenute višeznačnosti rezultata elementarne analize, neophodno je rezultate elementarne analize potvrditi primenom najmanje još jedne instrumentalne metode.

FTIR spektroskopija je široko primenjivana za karakterizaciju huminskih supstanci (*Lumsdon i Fraser, 2005; Senesi i sar., 2003*) uprkos činjenici da u strukturi huminskih supstanci svaki tip funkcionalne grupe postoji u

mnoštvu različitih hemijskih sredina i daje infracrveni spektar sa preklapajućim širokim trakama. Međutim, FTIR spektroskopija može da se iskoristi za identifikaciju funkcionalnih grupa i određivanje njihovog relativnog udela u strukturi huminskih kiselina. Funkcionalne grupe koje su osetljive na infracrveno zračenje (fenolne i alkoholne hidroksilne grupe, alifatične i aromatične karboksilne i karbonilne grupe, alifatične i aromatične C-H veze, amidi) mogu biti prisutne u svim huminskim kiselinama, bez obzira na njihovo poreklo (*Sierra i sar., 2004*). FTIR spektroskopija nije destruktivna tehnika i dozvoljava istraživanje funkcionalnih osobina huminskih kiselina u čvrstoj fazi, izbegavajući strukturne modifikacije koje se uglavnom javljaju kod primene hemijskih metoda karakterizacije u vodenim sredinama. Neke važnije apsorpcione trake i njihove odgovarajuće asignacije su date u tabeli 2 (*Senesi i sar., 2003*).

Pored elementarne analize i spektroskopskih metoda, za karakterizaciju huminskih kiselina koriste se i gel hromatografija za određivanje molekulskih masa, dok se piroliza i termalna desorpcija u kombinaciji sa gasnom hromatografijom i masenom spektrometrijom koriste za proučavanje hemijske strukture.

2.3.2.4. Fizičko-hemijske interakcije huminskih kiselina sa organskim jedinjenjima

Huminske kiseline u svojoj strukturi sadrže i hidrofilne i hidrofobne fragmente, tako da mogu stupiti u interakcije i sa polarnim i sa nepolarnim jedinjenjima, što ih čini veoma bitnim konstituentima geosorbenata (*Calace i sar., 1999*). Huminske kiseline time utiču na raspodelu organskih i neorganskih supstanci između vode i čvrstih faza kao i između različitih čvrstih faza, a samim tim uslovljavaju intenzitet ostalih fizičko-hemijskih interakcija. Uopšte, huminske kiseline su veoma aktivne u interakcijama sa različitim organskim i neorganskim polutantima, tako da utiču na njihovu degradaciju, dostupnost živom svetu, pokretljivost, itd.

Tabela 2. Glavne apsorpcione trake huminskih kiselina u FTIR spektrima i njihove asignacije

Talasni broj (cm^{-1})	Asignacija
3450-3300	O-H valenciona vibracija, N-H valenciona vibracija (tragovi), vodonično vezana O-H
3080-3030	Aromatična C-H valenciona vibracija
2950-2840	Alifatična C-H valenciona vibracija
1725-1710	C=O valenciona vibracija COOH, aldehida i ketona
1660-1630	C=O valenciona vibracija amidnih grupa (amidna traka I), C=O hinona i/ili vodonično vezani konjugovani ketoni
1620-1600	Aromatična C=C valenciona vibracija, COO^- simetrična valenciona vibracija
1540-1510	N-H deformaciona vibracija i C=N valenciona vibracija (amidna traka II), aromatična C=C valenciona vibracija
1460-1440	Alifatična C-H deformacija
1420	C=N valenciona vibracija primarnih amida (amidna traka III)
1400-1380	O-H deformaciona i C-O valenciona vibracija fenolne OH, COO^- asimetrična valenciona vibracija
1260-1200	C-O valenciona vibracija i OH deformacija COOH, C-O valenciona vibracija aril etara i fenola
1170-1120	C-OH valenciona vibracija alifatične O-H
1080-1030	C-O valenciona vibracija polisaharida ili substanci nalik polisaharidima, Si-O silikatne nečistoće
975-775	Deformaciona vibracija van ravni aromatične C-H

Huminske supstance karakterišu velika specifična površina i katjonizmenjivački kapacitet. Polarne grupe mogu učestovati u stvaranju vodoničnih veza što može značajno uticati na trodimenzionalnu strukturu organske materije. S obzirom da su polarne grupe uglavnom kiselog karaktera i mogu se kompleksirati sa metalnim jonima (Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), pH i jonska jačina imaće uticaj na sorpcione karakteristike prirodne organske materije. Npr. pri maloj jonskoj jačini i odgovarajućem pH, polarne grupe mogu biti disosovane, što će izazvati odbojne elektrostatičke interakcije koje

će usloviti “otvorenu” strukturu prirodnih organskih materija. Ali, ako su dvovalentni katjoni (npr. Ca^{2+}) vezani za funkcionalne grupe, nema odbojnih elektrostatičkih interakcija, dolazi do formiranja mostova između polarnih grupa i “uvijanja” makromolekula što dovodi do formiranja hidrofobnih šupljina, pa je pri ovim uslovima izraženija sorpcija organskih jedinjenja na huminskim supstancama (*Kukkonen, 1991; Schlautman i Morgan, 1993*). Efekti uticaja pH i jonske jačine su izraženiji kod manjih polarnijih fulvokiselina, dok za veće huminske kiseline, uzimajući u obzir tipični opseg pH vrednosti u prirodnim vodama (pH 6-9), ovi efekti nisu toliko značajni.

Osnovni vid interakcije huminskih kiselina sa drugim organskim materijama vode i sedimenata predstavljaju sorpcioni i srodni procesi (naprimera, stvaranje asocijata i mehaničko zarobljavanje u porama makromolekula) (*Pfendt, 2002*). Međutim, i pored opsežnih istraživanja, i dalje je otvoreno pitanje da li je sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja kontrolisana vezivanjem za specifična vezivna mesta ili je asocijacija rezultat jednostavne raspodele između dve faze (vode i huminskih supstanci). Mehanizam vezivanja verovatno predstavlja rezultat oba ova procesa, a varira u zavisnosti od osobina samog jedinjenja, ali i osobina huminskih supstanci. Uopšteno, organska jedinjenja, u zavisnosti od svojih osobina, mogu stupiti u interakciju sa huminskim supstancama na nekoliko načina, uključujući jonsku izmenu, vodonično vezivanje, formiranje kompleksa sa prenosom naelektrisanja, kovalentno vezivanje i raspodelu (*Senesi i Chen, 1994; Piccolo, 1994*).

Budući da sorpcija predstavlja najznačajniju fizičko-hemijsku interakciju koja utiče na raspodelu organskih jedinjenja, a time i na biodostupnost, u sistemu sediment/voda, u narednom poglavlju biće razmotren proces sorpcije i predstavljeni različiti modeli za interpretaciju i kvantitativni opis sorpcije.

2.4. Sorpcija organskih jedinjenja u sistemu sediment/voda

2.4.1. Definicije

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), dok je apsorpcija proces ravnomerne raspodele ukupne količine neke komponente tečne ili gasovite faze u čvrstu ili tečnu fazu, koje imaju ulogu rastvarača. U ovom radu, razmatranje sorpcije je ograničeno na heterogeni sistem čvrsto/tečno, odnosno vezivanje jedinjenja iz vode na čvrstu površinu geosorbenata.

Supstanca koja se adsorbuje zove se *adsorbat*, a faza na kojoj se vrši adsorpcija se naziva *adsorbent*. Ovaj proces se smatra kompetitivnim, jer u slučaju adsorpcije novih čestica adsorbata, čestice koje su prethodno bile vezane za površinu adsorbenta treba da se deadsorbuju ili da promene položaj na površini adsorbenta i tako omoguće adsorpciju novih čestica (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*). Do pojave adsorpcije dolazi spontano, što znači da će se na granici faza adsorbovati one komponente sistema čijim se prisustvom smanjuje specifična površinska energija sistema.

Apsorpcija, za razliku od adsorpcije, predstavlja transfer čestica iz jedne faze u drugu, pri čemu ne dolazi do deapsorpcije već apsorbovanih čestica niti do kompeticije između čestica za vezivna mesta (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*).

Zbog često postojeće nejasnoće kako oko mehanizma interakcija, tako i oko vrste uspostavljenih veza, najčešće se ne koriste termini adsorpcija i apsorpcija jer oni pretpostavljaju poznavanje mehanizma vezivanja, već termin sorpcija koji obuhvata sve procese čiji je ukupni rezultat vezivanje jedinjenja za površinu čvrste faze, a u vodenom stubu i za suspendovane čestice i koloidne sastojke. Sorpcija, prema tome, označava pojavu vezivanja nekog sastojka vodene faze na neku čvrstu fazu (sediment,

suspendovane čestice). Supstanca koja se koncentriše unutar određene faze, kao i na graničnoj površini heterogenog sistema zove se *sorbat*, dok se faza na kojoj se i unutar koje se dešava sorpcija naziva *sorbent*.

U zavisnosti od prirode veza koje se uspostavljaju između sorbenta i sorbata, razlikuju se dva osnovna, granična oblika sorpcije:

- fizička sorpcija i
- hemijska sorpcija.

Fizička sorpcija se uspostavlja putem Van der Waals-ovih sila, od kojih su najčešće zastupljene disperzione sile, zasnovane na privlačenju trenutno indukovanih dipola. Molekuli koji su podlegli fizičkoj sorpciji, nisu vezani za određeno mesto na površini sorbenta i mogu da se po njoj translatorno kreću (*Weber, 1972*). Fizička sorpcija je izražena na nižim temperaturama (koje su ispod tačke ključanja sorbata) i karakteriše je niska energija sorpcije, dok količina vezane supstance zavisi uglavnom od osobina sorbata, a manje od osobina sorbenta (*Dorđević i Dražić, 1994*).

Hemijska sorpcija (hemisorpcija) se zasniva na stvaranju hemijske veze između sorbenta i molekula sorbata, uz učešće valentnih elektrona. Ako između aktivnih centara sorpcije i molekula sorbata postoji određena hemijska srodnost, tada će fizička sorpcija biti praćena hemisorpcijom. U zavisnosti od načina razmene elektrona, dolazi do uspostavljanja jonske, kovalentne, koordinativno kovalentne ili vodonične veze. Ove veze, stvorene tokom hemisorpcije, su znatno slabije od veza uspostavljenih u hemijskoj reakciji. Hemisorpcija je okarakterisana velikom energijom sorpcije, jer sorbat obrazuje jake lokalne veze sa aktivnim centrima na sorbentu, tako da se vezani molekuli sorbata ne mogu kretati po sorpcionoj površini (*Weber, 1972*). Ova vrsta sorpcije se može odigravati i pri visokim temperaturama, dok količina supstance koja podleže hemisorpciji zavisi od osobina, kako sorbenta, tako i sorbata (*Dorđević i Dražić, 1994*).

U velikom broju slučajeva je sorpcija mešovite prirode, tj. delom je fizička, a delom hemisorpcija (*Dorđević i Dražić, 1994*). Koji tip sorpcije će

preovladati, zavisi od vrste sistema sorbent/sorbat i fizičko-hemijskih uslova sredine. Konvencionalni kriterijumi, pomoću kojih razlikujemo fizičku sorpciju od hemisorpcije, prikazani su u tabeli 3 (Putanov, 1995).

Tabela 3. Konvencionalni kriterijumi za razlikovanje fizičke i hemijske sorpcije

Parametar	Fizička sorpcija	Hemijska sorpcija
<i>Temperatura</i>	Niža od temperature ključanja sorbata	Znatno viša od temperature ključanja sorbata
<i>Toplota sorpcije</i>	Manja	Veća; približna toploti reakcije
<i>Energija aktivacije</i>	Nije potrebna	Potrebna, zavisno od pokrivenosti površine i jačine sorpcije
<i>Brzina uspostavljanja ravnoteže</i>	Vrlo brza	Aktivirana – brza Neaktivirana – spora
<i>Hemijska srodnost</i>	Nije potrebna	Neophodna
<i>Reverzibilnost</i>	Jako reverzibilna	Često reverzibilna

Molekuli sorbata mogu, usled toplotnog kretanja, da prime dovoljnu količinu kinetičke energije, koja će omogućiti otpuštanje ovih molekula sa površine sorbenta i njihov povratak u prvobitnu fazu. Ova pojava se naziva desorpcija. Stepem desorpcije raste, kako raste i površina sorbenta pokrivena molekulima sorbata. Imajući u vidu činjenicu da sorpcija tokom vremena opada, a desorpcija raste, jasno je da će se u jednom momentu uspostaviti dinamička ravnoteža između ova dva procesa koja se zove *sorpciona ravnoteža*. Tokom ove ravnoteže broj molekula sorbata koji se vežu za sorbent, jednak je broju molekula istog sorbata koji bivaju otpušteni sa sorbenta u jedinici vremena (Đorđević i Dražić, 1994). Brzina uspostavljanja sorpcione ravnoteže zavisi od niza faktora kao što su temperatura, pH, priroda i koncentracija sorbata, kao i osobine površine na kojoj se odigrava sorpcija.

2.4.2. Kvantitativan opis sorpcije

Sorpcione izoterme su matematički modeli teorijske ili empirijske prirode koji su našli primenu u kvantitativnom opisivanju sorpcije. Sorpcione izoterme predstavljaju zavisnost količine sorbata vezanog po jedinici mase sorbenta, q_e (naprimer mol kg^{-1} ili mg kg^{-1}), i ravnotežne koncentracije sorbata u vodi, c_e (naprimer mol l^{-1} ili mg l^{-1}):

$$q_e = f(c_e) \quad (1)$$

Pojam *izoterma* se koristi da bi se označilo da pomenuta zavisnost važi samo pri konstantnoj temperaturi. Dodatno, zavisnost se može primeniti samo ako su ispunjena dva dodatna uslova: (1) uspostavljanje sorpcione ravnoteže za dati sistem sorbent/sorbat i (2) konstantnost svih ostalih fizičko-hemijskih parametara sredine (naprimer pH).

Sorpcione izoterme se konstruišu na osnovu sorpcionih podataka dobijenih iz određenog sistema sorbent/sorbat u stanju sorpcione ravnoteže i široko se upotrebljavaju za opisivanje sorpcije organskih jedinjenja na odgovarajućim čvrstim fazama (sediment, zemljište). Sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja na geosorbentima se najčešće opisuje jednim od četiri opšta tipa sorpcionih izotermi prikazanih na slici 2 (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*):

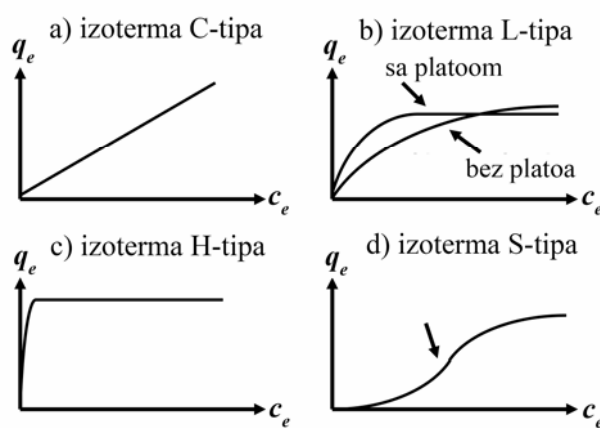
1. Izoterma C-tipa (slika 2a) predstavlja pravu koja prolazi kroz početak koordinatnog sistema, što znači da je odnos koncentracije sorbata u čvrstoj fazi i u rastvoru jednak u celom koncentracionom opsegu. Ova izoterma ukazuje na proces raspodele tj. na proces kod koga se sorbat raspodeljuje između čvrste faze i rastvora, pri čemu ne dolazi do uspostavljanja specifičnih veza između sorbata i sorbenta.
2. Izotermu L-tipa (slika 2b) karakteriše konkavni oblik, što znači da odnos koncentracije sorbata u čvrstoj fazi i u rastvoru opada sa porastom koncentracije sorbata u rastvoru. Smanjenje sorpcije se javlja kao posledica smanjenja broja slobodnih mesta za

vezivanje sorbata na sorbentu tokom sorpcije. Ovakvo sorpciono ponašanje se objašnjava visokim afinitetom sorbenta za sorbat pri niskim koncentracijama sorbata u rastvoru i niskim afinitetom datog sorbenta za sorbat pri višim koncentracijama sorbata. Mogu se razlikovati dve podgrupe: (1) kriva sorpcije dostiže asimptotski plato što se dešava kada sorbent ima ograničeni kapacitet za sorpciju (Langmuir-ova izoterma) i (2) kriva ne dostiže plato kada sorbent nema ograničeni kapacitet za sorpciju (Freundlich-ova izoterma).

3. Izoterma H-tipa (slika 2c) predstavlja samo poseban slučaj izoterme L-tipa kod koje je početni nagib izuzetno visok i ukazuje na jaku interakciju između sorbata i sorbenta, kao i na visok afinitet molekula sorbata za sorbent.
4. Izoterma S-tipa (slika 2d) ima sigmoidalni oblik koji je rezultat odigravanja najmanje dva suprotna mehanizma. Ovaj tip sorpcione izoterme ukazuje na pojavu da pri niskim koncentracijama sorbata u rastvoru, sorbat ima nizak afinitet prema površini sorbenta. Međutim, kako raste koncentracija sorbata u rastvoru, tako se povećava i prethodno pomenuti afinitet. Tipičan primer za ovaj tip sorpcije predstavlja sorpcija nepolarnih organskih jedinjenja na glini. Naime, organska jedinjenja imaju nizak afinitet za sorpciju na površini gline. Međutim, kada se površina gline prekrije jednim slojem organskih jedinjenja, dalja sorpcija organskih molekula se odvija brže (*Karimi-Lotfabad i sar., 1996*). Ovaj fenomen je nazvan *kooperativna adsorpcija* (*Hinz, 2001*) i često se može uočiti kod surfaktanata (*Smith i Galan, 1995*).

Sorpcione izoterme se konstruišu isključivo na osnovu makroskopskih podataka i pomoću njih ne možemo utvrditi mehanizam sorpcije. Sorpcioni mehanizmi se utvrđuju pomoću termodinamičkih i molekulskih istraživanja (naprimer spektroskopskim metodama). Shodno tome, podudarnost između eksperimentalnih sorpcionih podataka i odgovarajuće izoterme ne ukazuje

da je data izoterma jedini način prikazivanja podataka, kao niti da se dešava samo proces sorpcije (*Aboul-Kassim i Simoneit, 2001*). U poglavlju 2.4.4 će detaljnije biti objašnjeni modeli sorpcije koji se najčešće koriste za opisivanje sorpcije organskih jedinjenja na geosorbentima, sedimentima i zemljištima.

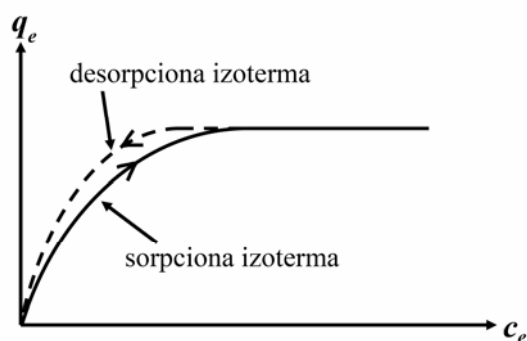


Slika 2. Četiri osnovna tipa sorpcionih izoterma

2.4.3. Pseudo-histereza i prividna ireverzibilnost

Obično se pretpostavlja da se sorpciona izoterma konstruiše na osnovu podataka dobijenih u stanju uspostavljene sorpcione ravnoteže. U tom slučaju, sorpciona izoterma (konstruisana na osnovu merenja progresivne sorpcije u stanju sorpcione ravnoteže) bi trebala biti ista kao desorpciona izoterma (konstruisana na osnovu merenja progresivne desorpcije, u rastvor, u stanju ravnoteže) jer teorija termodinamičke ravnoteže pretpostavlja potpunu reverzibilnost hemijske reakcije za dati sistem sorbent/sorbat. Međutim, mehanizmi sorpcije i desorpcije kontrolisani su brojnim kinetički različitim reakcijama i fizičkim fenomenima, čija reakciona vremena variraju u širokom opsegu od nekoliko sekundi do nekoliko godina (*Limousin i sar., 2007*). U slučaju spore kinetike sorpcije i desorpcije, veoma često je teško znati da li je termodinamička ravnoteža uspostavljena

ili ne (Limousin i sar., 2007). Ukoliko ona nije uspostavljena, sorpciona i desorpciona izoterma se ne poklapaju (slika 3). Ovo neslaganje između sorpcione i desorpcione izoterme se naziva *sorpciono-desorpciona histereza*, *pseudo-histereza* ili *kinetička histereza*, a često se koristi i izraz *prividna ireverzibilnost* (Limousin i sar., 2007). Uobičajeno korišćeni izraz *ireverzibilnost* može dovesti do pogrešnog zaključka da deo jedinjenja sorbovanog na geosorbentu ne može biti desorbovan ni pod kojim uslovima, iako to može biti samo pitanje vremena (Limousin i sar., 2007), a najčešće je posledica sukcesivnih hemijskih reakcija i fizičkih fenomena (npr. difuzije) kojima može da podlegne jedinjenje nakon sorpcije.



Slika 3. Pseudo-histereza desorpcione izoterme (Limousin i sar., 2007)

2.4.4. Modeli za opisivanje sorpcije organskih jedinjenja na geosorbentima

2.4.4.1. Model ravnotežne raspodele

Na samim počecima istraživanja, sorpcija hidrofobnih organskih polutanata na sedimentima/zemljištima se opisivala linearnom izotermom, odnosno, modelom ravnotežne raspodele u kojem koeficijent proporcionalnosti predstavlja koeficijent raspodele u sistemu sediment-voda, K_d (l/kg) (Weber i sar., 1999). Koeficijent raspodele predstavlja ukupnu meru vezivanja

jedinjenja za sediment i predstavlja odnos koncentracije jedinjenja vezanog za čvrstu fazu sedimenta i njegove koncentracije u vodi u stanju ravnoteže:

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (2)$$

gde su:

q_e – masa jedinjenja sorbovana po jedinici mase sorbenta ($\mu\text{g/g}$), i

c_e – ravnotežna koncentracija jedinjenja u vodi (mg/l).

Model ravnotežne raspodele zasnovan je na hipotezi da organska materija zemljišta/sedimenta predstavlja najvažniju fazu u sorpciji većine organskih jedinjenja, što je obično tačno ako je sadržaj organskog ugljenika veći od 0,01-0,2% (*Huang i sar., 2003; Mader i sar., 1997; Schwarzenbach i Westall, 1981*). Drugi veoma važan uslov za primenu ravnotežnog modela raspodele jeste da organska materija zemljišta/sedimenta predstavlja relativno homogenu i amorfnu fazu (engleski „gel-like“) za koju se sorpcija može opisati linearnim sorpcionim izotermama u širokom opsegu ravnotežnih koncentracija organskog jedinjenja u vodenoj fazi (*Mader i sar., 1997*). Ako se sorpcija može opisati modelom ravnotežne raspodele tada je sorpcioni proces u potpunosti reverzibilan i nekompetitivan, što znači da organska jedinjenja prisutna u smeši ne stupaju u kompeticiju.

Da bi se koeficijenti raspodele dobijeni na različitim sedimentima sa različitim sadržajem organske materije mogli međusobno porediti, neophodno je da se izračunaju koeficijenti raspodele normalizovani na sadržaj organskog ugljenika čime se dobija koeficijent raspodele organskog jedinjenja između organskog ugljenika i vode (K_{OC}):

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} = \frac{c_{OC}}{c_e} \quad (3)$$

gde su:

c_{OC} – koncentracija jedinjenja vezanog za organski ugljenik (mol/kg), i

f_{OC} – frakcija organskog ugljenika u sedimentu (kg organskog ugljenika / kg sedimenta).

Ovako definisan koeficijent raspodele, normalizovan na sadržaj organskog ugljenika, trebao bi predstavljati konstantu za dato jedinjenje, odnosno trebao bi predstavljati karakteristiku samog jedinjenja i imati iste vrednosti za dato jedinjenje na sedimentima sa različitim sadržajem organske materije. Međutim, postoje izvesne razlike u koeficijentima raspodele K_{OC} eksperimentalno određenim na različitim sedimentima, pa čak i na sedimentima sa istim sadržajem organske materije, što ukazuje na to da, ne samo kvantitet, već i kvalitet organske materije, utiče na raspodelu organskih jedinjenja u sistemu sediment/voda (*Schwarzenbach i sar., 2003*).

Pored varijacija u vrednostima K_{OC} za pojedinačna jedinjenja, brojni drugi dokazi iz literature kao što su nelinearna i kompetitivna sorpcija i sorpciono-desorpciona histereza, jasno pokazuju da je model ravnotežne raspodele suviše pojednostavljen i da ne može na odgovarajući način da opiše sorpcioni proces u sistemu sediment/voda.

2.4.4.2. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije

Sorpcione izoterme većine hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji zemljišta/sedimenata pokazuju nelinearnost ako su merene u širokom koncentracionom opsegu (od reda veličine ng/l do mg/l) (*Xia i Ball, 1999; Chiou i sar., 2000; Chiou i Kile, 1998; Weber i sar., 1992; McGinely i sar., 1993; Young i Weber, 1995; Weber i Huang, 1996; Huang i sar., 1997; Huang i Weber, 1997; Huang i Weber, 1998; LeBoeuf i Weber, 2000; Pignatello, 1998; White i Pignatello, 1999; Xing i sar., 1996; Xing i Pignatello, 1997; Xing i Pignatello, 1998; Xia i Ball, 2000; Xia i Pignatello, 2001*). Za opisivanje sorpcije organskih jedinjenja na organskoj materiji

zemljišta/sedimenta u literaturi su korišćeni brojni nelinearni modeli: Freundlich-ova izoterma (*Xia i Ball, 1999; Weber i sar., 1992; McGinely i sar., 1993; Young i Weber, 1995; Weber i Huang, 1996; Huang i sar., 1997; Huang i Weber, 1997; Huang i Weber, 1998; LeBoeuf i Weber, 2000; White i Pignatello, 1999; Xing i sar., 1996; Xia i Pignatello, 2001*), Langmuir-ova izoterma (*Weber i sar., 1992; Schlebaum i sar., 1998*), kao i kombinovani modeli koji uzimaju u obzir linearni model i Freundlich-ovu izotermu (*Weber i sar., 1992; Schlebaum i sar., 1999*), linearni model i Langmuir-ovu izotermu („Dual Reactive Domain Model“ (*Xia i Ball, 1999; LeBoeuf i Weber, 2000; Xing i sar., 1996; Xing i Pignatello, 1997*) i linearni model i Polanyi izotermu (*Xia i Ball, 1999; Xia i Ball, 2000; Xia i Pignatello, 2001*).

U slučaju da se sorpcioni proces opisuje nelinearnim sorpcionim modelom, vrednost K_{OC} značajno varira, u zavisnosti od stepena nelinearnosti, sa koncentracijom sorbata u vodenoj fazi: K_{OC} vrednosti su više pri niskim ravnotežnim koncentracijama sorbata, a sa porastom ravnotežne koncentracije sorbata K_{OC} opada, da bi pri vrednostima bliskim rastvorljivosti jedinjenja u vodi dostigle K_{OC} vrednost koja se dobija iz ravnotežnog modela. Prema tome, model ravnotežne raspodele podcenjuje K_{OC} vrednosti u oblasti niskih koncentracija (u oblasti koncentracija nižih od 10% od vrednosti rastvorljivosti organskog jedinjenja u vodi) (*Huang i sar., 1997*).

Za opis sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu najčešće se koristi empirijska jednačina koja se u literaturi naziva Freundlich-ova adsorpciona izoterma:

$$q_e = K_F \cdot c_e^n \quad (4)$$

gde su:

K_F – Freundlich-ova konstanta ili faktor kapaciteta (jedinice za K_F zavise od jedinica u kojima se izražavaju q_e i c_e , naprimer $(\text{mol kg}^{-1})(\text{mol l}^{-1})^{-n}$)

n – Freundlich-ov eksponent.

Freundlich-ov eksponent n ukazuje na energetska heterogenost površine, odnosno na različitost slobodnih energija za sorpciju organskog jedinjenja na različitim komponentama heterogenog sorbenta. Razlikuju se tri slučaja:

1. kada je $n = 1$, izoterma je linearna i tada je slobodna energija sorpcije ista pri svim koncentracijama sorbata,
2. kada je $n < 1$, izoterma je konkavna, a sa porastom koncentracije sorbata opada slobodna energija sorpcije, i
3. kada je $n > 1$, izoterma je konveksna, a sa porastom koncentracije sorbata raste i slobodna energija za dalju sorpciju.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma se koristi kada površina sorbenta nije energetska homogena, pa toplota sorpcije zavisi od stepena pokrivenosti površine sorbenta sorbatom.

Konstante u Freundlich-ovoj adsorpcionoj izotermi (K_F i n) se mogu odrediti direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka prema jednačini (4) ili linearnom regresijom korišćenjem linearizovanog oblika:

$$\log q_e = n \log c_e + \log K_F \quad (5)$$

Iz odsečka dobijene prave računa se K_F , a nagib predstavlja konstantu n .

Ako se sorpcija datog jedinjenja opisuje Freundlich-ovom izotermom (ako je n značajno različit od 1), vrednost K_d se može primeniti samo za datu koncentraciju organskog jedinjenja. Ako se iz jednačine (2) izrazi q_e i uvrsti u izraz za Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu (4), dobijamo izraz zavisnosti K_d od ravnotežne koncentracije sorbata, c_e :

$$K_d = K_F \cdot c_e^{n-1} \quad (6)$$

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

$$\frac{dK_d}{K_d} = (n-1) \frac{dc_e}{c_e} \quad (7)$$

Ova pretpostavka je tačna ako:

1. se ukupni proces opisuje linearnom izotermom ($n = 1$, pa je $n-1=0$)
2. je koncentracioni opseg uzan, tj. ako je dc_e/c_e dovoljno malo, pa su i promene K_d (dK_d/K_d) male.

Kod hidrofobnih organskih jedinjenja sorpcija je u korelaciji sa koeficijentom raspodele organskog jedinjenja između n -oktanola i vode (K_{OW}) koji se u hemiji koristi kao operativno merilo hidrofobnosti organskih jedinjenja. Koeficijent raspodele K_{OW} je značajan jer je upravo proporcionalan težnji organskog jedinjenja da se sorbuje. Kod organskih jedinjenja sa vrednošću $\log K_{OW} > 5$ afinitet prema organskoj materiji sedimenta je izuzetno visok, tako da se ova jedinjenja praktično u potpunosti sorbuju na organskoj materiji sedimenta.

Kompeticija

Kompetitivna sorpcija, koja se ne može uočiti kod procesa raspodele, je uočena za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja na zemljištima, sedimentima, huminskim materijama i različitim modelima sorbenata (*Chiou i Kile, 1998; McGinley i sar., 1993; Pignatello, 1998; White i Pignatello, 1999; Xing i sar., 1996; Xing i Pignatello, 1997; Xing i Pignatello, 1998; Xia i Ball, 2000*). Uopšteno, sorpcija hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta može biti suzbijena prisustvom i polarnih i nepolarnih supstanci, a ova supresija se dešava pri relativno niskim koncentracijama supstance, pri čemu strukturno slična jedinjenja prouzrokuju jaču kompeticiju, odnosno jaču supresiju sorpcije.

Sveukupno, kompeticija rezultuje suzbijanjem sorpcije i povećanjem linearnosti izoterme (*White i Pignatello, 1999*).

Sorpciono-desorpciona histereza i pseudo-ireverzibilnost

Raspodela je reverzibilan proces, dok je sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja na zemljištima, sedimentima i huminskim materijama često delimično ireverzibilna, odnosno pokazuje izvestan stepen sorpciono-desorpcione histereze (*Huang i Weber, 1997; LeBoeuf i Weber, 2000; Xia i Pignatello, 2001; Kan i sar., 1994; Kan i sar., 1998*).

U literaturi se može naći nekoliko objašnjenja za postojanje sorpciono-desorpcione histereze:

- ireverzibilno hemijsko vezivanje organskih supstanci za određene frakcije čvrste faze, kao što je organska materija sedimenta/zemljišta (*Bhandari i sar., 1996*);
- „zarobljavanje“ molekula u mezo- i mikroporoznim strukturama unutar neorganskih komponenti zemljišta/sedimenta (*Farell i Reinhard, 1994*);
- „zarobljavanje“ molekula unutar organske materije zemljišta/sedimenta (*Carroll i sar., 1994; Grathwohl i Reinhard, 1993*).

Postoje dokazi koji pokazuju da polarna organska jedinjenja, kao što su s-triazini (naprimer, *Martin-Neto i sar., 1994*) i fenoli (*Bhandari i sar., 1996*), mogu formirati kovalentne ili vodonične veze sa organskom materijom i podleći specifičnoj hemijskoj sorpciji na površini mineralne materije, što obuhvata prva dva gore navedena mehanizma. Međutim, za manje polarna hidrofobna organska jedinjenja ne postoje direktni dokazi. Uočena histereza se najčešće opisuje „zarobljavanjem“ molekula u mezo i/ili mikroporoznim strukturama prirodne organske materije ili mineralne faze zemljišta/sedimenta, a razvijeni su i različiti difuzioni modeli za opisivanje sorpcije i desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja (*Ball i Roberts, 1991; Weber i sar., 1991*).

Što se tiče uloge mineralne faze u sorpciji i desorpciji manje polarnih i nepolarnih organskih jedinjenja na zemljištima i sedimentima, istraživanja su pokazala da:

- sorpcija fenantrena na poroznim neorganskim modelima sorbenata je brza kao i sorpcija na neporoznim neorganskim modelima sorbenata (*Huang i sar., 1996*);
- pore mineralne faze su manje dostupne za sorpciju fenantrena nego spoljašnje površine mineralne faze zbog geometrije pora i ograničenja vezanih za veličinu pora, kao i preferencijalne sorpcije molekula vode (*Huang i sar., 1996*);
- kinetika sorpcije fenantrena mehanizmom difuzije u porama bentonita se razlikuje od sorpcije na zemljištima i sedimentima (*Weber i Huang, 1996*).

Gore navedeni dokazi o relativno velikim brzinama, malom kapacitetu, i slaboj dostupnosti mineralnih površina za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja, ukazuju da difuzija u čisto neorgansku poroznu oblast najverovatnije ne doprinosi značajno sveukupnoj sorpciono-desorpcionoj histerezi hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentima/zemljištima. Međutim, ako je organska materija „zarobljena“ unutar mineralne faze, difuzija hidrofobnih organskih molekula kroz neorgansku barijeru do izolovanih oblasti prirodne organske materije sedimenta/zemljišta može biti veoma spora (*Holmen i Gschwend, 1997*), pa njena nedostupnost može igrati značajnu ulogu u sveukupnoj histerezi.

Zavisnost sorpcije od vremena

Sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja na zemljištima i sedimentima je proces za koji je potrebno značajno vreme za uspostavljanje ravnoteže koje može iznositi od nekoliko sati do nekoliko godina (*Brannon i sar. 1995; Weber i Huang, 1996; Huang i Weber, 1998; Pignatello, 1998; White i Pignatello, 1999*). Uopšteno, 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 (Weber i Huang, 1996; Huang i Weber, 1998; Pignatello, 1998; White i Pignatello, 1999). Vreme potrebno da se uspostavi prividna ravnoteža veoma zavisi od koncentracije organskog jedinjenja. Pri visokim koncentracijama organskog jedinjenja, u odnosu na njegovu rastvorljivost, prividna ravnoteža se može uspostaviti za nekoliko sati, dok je pri niskim koncentracijama potrebno duže vreme, koje može iznositi od nekoliko dana, a u zavisnosti od sorbenta, ono može biti i znatno duže i iznositi od nekoliko nedelja pa do preko jedne godine (Huang i Weber, 1998).

Uticao osobina organske materije sedimenta na sorpciju

U zemljištima i sedimentima zagađenim hidrofobnim organskim polutantima, prirodna organska materija je primarni sorbent ako je sadržaj organskog ugljenika $> 0,02-0,1\%$ (Mader i sar., 1997; Schwarzenbach i Westall, 1981).

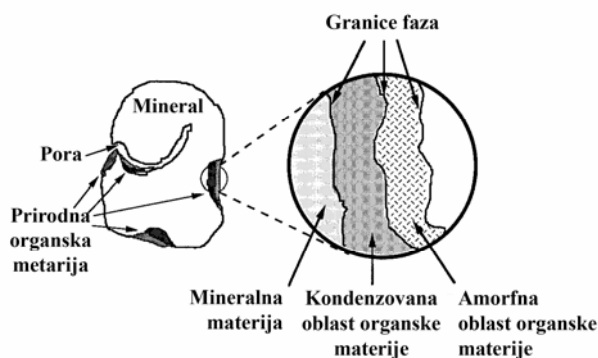
U modelu ravnotežne raspodele organska materija sedimenta je opisana kao homogena amorfna („gel-like“) faza koja pokazuje linearnu sorpciju (Weber i sar., 1999). Međutim, brojne studije (Karapanagioti i sar., 2000; Kleineidam i sar., 1999; Chiou i sar., 2000; Chiou i Kile, 1998; Young i Weber, 1995; Huang i Weber, 1997; Huang i Weber, 1998; Pignatello, 1998; Xia i Ball, 2000; Karapanagioti i Sabatini, 2000) su pokazale da organska materija sedimenta nije homogena amorfna faza, nego heterogeni sistem različitih organskih faza koje daju različite izoterme, od linearnih do izrazito nelinearnih. Ove različite faze organske materije se razlikuju u svojim osobinama, prouzrokujući razliku u K_{OC} vrednostima i za 2-3 reda veličine (Kleineidam i sar., 1999; Karapanagioti i Sabatini, 2000). Young i Weber (1995) su opisali organsku materiju sedimenta kao makromolekularnu strukturu čije osobine variraju u opsegu od potpuno amorfnih, kod relativno mlade organske materije koja nije podlegla procesima dijageneze (fulvo-kiseline), pa sve do organske materije koja se kondenzovala u kristalne oblike u procesima dijageneze, a sreće se u ekstremno starim strukturama organske materije kao što su antracitni ugljevi. Pokazano je da zemljišta/sedimenti, čija je organska materija u

većoj meri fizički kondenzovana i hemijski redukovana, pokazuju veći afinitet ka organskim jedinjenjima, a sorpcione izoterme su nelinearnije, sa izraženijom sorpciono-desorpcionom histerezom i sporijom sorpcijom (Huang i Weber, 1997; Huang i Weber, 1998). Dodatno, pokazano je da snažna nelinearna sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja može biti rezultat adsorpcije na ugljeničnim materijalima velike specifične površine koji mogu biti prisutni u sedimentima u malim količinama (Karapanagioti i sar., 2000; Kleineidam i sar., 1999; Jonker i Smedes, 2000; Maruya i sar., 1996; McGroddy i Farrington, 1995; Chiou i sar., 2000; Chiou i Kile, 1998; Næs i sar., 1998; Gustafsson i sar., 1997). Pokazano je da ovi materijali prouzrokuju ekstremno visoke K_{oc} vrednosti.

Dva modela organske materije zemljišta/sedimenta su razvijena kako bi se omogućila interpretacija i kvantitativni opis fenomena neidealne sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja:

1. Weber i saradnici (Weber i sar., 1999; Weber i sar., 1992) postavili su hipotezu da se organska materija zemljišta/sedimenta sastoji iz dva osnovna tipa oblasti: visoko amorfnе (meke) i relativno kondenzovane (tvrde) oblasti. Sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja u amorfnoj oblasti je linearna, brza, potpuno reverzibilna, i može se opisati koristeći linearni model ravnotežne raspodele, dok je sorpcija u kondenzovanoj oblasti nelinearna, spora i pokazuje sorpciono-desorpcionu histerezu.
2. Xing i saradnici (1996; Xing i Pignatello, 1997) su analogno teoriji polimera objasnili da se organska materija sastoji od fleksibilnih gumastih i nefleksibilnih staklastih faza. Karakteristika staklastog stanja jeste prisustvo nerelaksiranih slobodnih zapremina u obliku unutrašnjih šupljina ili pora nanometarskih veličina. Sorpcija u gumastim oblastima se dešava mehanizmom rastvaranja u čvrstoj fazi (raspodela), i ovaj proces je linearan i nekompetitivan, za razliku od sorpcije u staklastim oblastima koja se dešava dvojnim mehanizmom koji uključuje i raspodelu i adsorpciju u šupljinama staklaste oblasti. Sorpcija u staklastoj oblasti je nelinearna i kompetitivna.

Šematski prikaz različitih domena čvrste faze zemljišta/sedimenta dat je na slici 4.



Slika 4. Šematski prikaz različitih domena čvrste faze zemljišta/sedimenta (modifikovano iz Weber i Huang (1996))

U praksi se, ova dva predložena modela SOM, slažu u velikoj meri. Dokazano je da je sorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja u amorfnoj/gumastoj oblasti linearna, brza i potpuno reverzibilna, dok je sorpcija u kondenzovanoj/staklastoj oblasti nelinearna, spora i pokazuje sorpciono-desorpcionu histerezu (Pignatello, 1998; Weber i sar., 1999). Stoga, posmatrano sa aspekta biodostupnosti smatra se da je hidrofobno organsko jedinjenje sorbovano u amorfnoj/gumastoj oblasti potpuno biodostupno, dok je ono sorbovano u kondenzovanoj/staklastoj oblasti slabo biodostupno (bar delimično).

Za postojanje dva različita tipa oblasti u organskoj materiji zemljišta/sedimenta pronađeni su spektroskopski dokazi (Aochi i Farmer, 1997; Hu i sar., 2000; Cornelissen i sar., 2000a; Kohl i sar., 2000), a dokaz predstavlja i otkriće prelaznog stanja kod huminskih kiselina i uzoraka zemljišta (LeBoeuf i Weber, 1997; LeBoeuf i Weber, 2000; Young i LeBoeuf, 2000). Aochi i Farmer (1997) su u IR spektru uočili postojanje dva spektroskopska signala za jedno jedinjenje, a dobijeni rezultat objasnili postojanjem dva rezervoara sorbovanog jedinjenja u huminskim supstancama. Slične zaključke su izveli Cornelissen i saradnici (2000a)

proučavajući sorpciju heksafluorobenzena na sedimentima, polimerima i aktivnom ugljeniku primenom NMR spektroskopije.

Poznavanje hemijskog sastava amorfnih i kondenzovanih oblasti organske materije zemljišta/sedimenta je ograničeno. Za kvantitativan opis amorfne i kondenzovane oblasti organske materije zemljišta/sedimenta koriste se različite strukturne karakteristike prirodnih organskih materija koje su izvedene iz korelacija između afiniteta organske materije zemljišta/sedimenta za hidrofobna organska jedinjenja (izraženog preko vrednosti K_{OC} , odnosno koeficijenta raspodele normalizovanog na sadržaj organske materije) i strukturnih karakteristika prirodnih organskih materija. Pošlo se od pretpostavke da je stepen kondenzacije organske materije zemljišta/sedimenta viši ukoliko su K_{OC} vrednosti više. U skladu sa ovom pretpostavkom sledeće osobine amorfne i kondenzovane oblasti organske materije se mogu izvesti iz korelacija sa K_{OC} :

- Kondenzovana oblast organske materije zemljišta/sedimenta je manje polarna u poređenju sa amorfnom oblasti, pri čemu polarnost organske materije može da se izrazi preko atomskih odnosa O/C, (N+O)/C ili O/H (*Xing i sar., 1994a; Xing i sar., 1994b; De Paolis i Kukkonen, 1997; Huang i Weber, 1997; Kile i sar., 1999*).
- Kondenzovana oblast organske materije ima veći udeo aromatičnih struktura nego amorfna oblast (*Xing i sar., 1994a; De Paolis i Kukkonen, 1997; Chin i sar., 1997; Perminova i sar., 1999*). Međutim, za prirodnu organsku materiju u celini nije uočena dobra korelacija između K_{OC} i aromatičnosti (*Kile i sar., 1999*).
- Organska materija zemljišta/sedimenta koja je podlegla intenzivnijim dijagenetskim promenama je više kondenzovana u odnosu na originalni materijal, odnosno relativno „mladu“ organsku materiju (*Young i Weber, 1995; Huang i Weber, 1997; Grathwohl, 1990*). Varijacije u poreklu i zrelosti organske materije zemljišta/sedimenta, odnosno stepenu dijagenetskih promena, mogu prouzrokovati ogromne razlike u K_{OC}

vrednostima za različite faze organske materije (*Kleineidam i sar., 1999; Karapanagioti i sar., 2000*).

- Huminske kiseline su više kondenzovane u poređenju sa fulvokiselinama, a manje u odnosu na humin (*De Paolis i Kukkonen, 1997; Chin i sar., 1997; Perminova i sar., 1999; Chiou i sar., 2000*).

Pored sorpcije u kondenzovanoj/staklastoj oblasti, uzrok snažne nelinearne sorpcije pri niskim koncentracijama organskog jedinjenja može biti prisustvo ugljeničnih materijala velike specifične površine. Ovu teoriju su postulirali Chiou i saradnici (*Chiou i sar., 2000; Chiou i Kile, 1998*). Različite forme ugljeničnih materijala, koje nastaju kao ostaci nepotpunog procesa sagorevanja/pirolize vegetacije ili fosilnih goriva, uvek su prisutne u sedimentima i obično učestvuju u količini od 1-10% u ukupnom organskom ugljeniku (*Schwarzenbach i sar., 2003*). Odlikuju se visokom poroznošću, velikom specifičnom površinom, nepolarne su i aromatične strukture (mali udeo O i H i povećan sadržaj C). Ugalj i čađ su specifične kondenzovane faze koje pokazuju ekstremno visok afinitet ka planarnim hidrofobnim organskim jedinjenjima (*Kleineidam i sar., 1999; Karapanagioti i sar., 2000; Chiou i sar., 2000; Jonker i Smedes, 2000*).

2.4.4.3. Matematički modeli za predviđanje K_{OC} za hidrofobna organska jedinjenja

Zbog nemogućnosti eksperimentalnog određivanja sorpcionih koeficijenata K_{OC} za veliki broj organskih jedinjenja koja su detektovana u okolini, kao i veliki broj novosintetisanih jedinjenja koja dospevaju u okolinu iz godine u godinu, razvijeni su različiti teorijski modeli u okviru QSAR/QSPR analize (engleski *Quantitative Structure Activity Relationship/Quantitative Structure Property Relationship*) za predviđanje K_{OC} , koji se mogu koristiti za brzu procenu rizika organskih polutanata, kao i za procenu njihove sudbine i ponašanja u sedimentima/zemljištima.

Najjednostavnije korelacije povezuju K_{OC} sa fizičko-hemijskim osobinama organskih jedinjenja koja se eksperimentalno mogu jednostavnije odrediti, kao što su koeficijent raspodele oktanol-voda (K_{OW}) i rastvorljivost jedinjenja u vodi (S). U literaturi se može naći nekoliko različitih oblika korelacija u opštem obliku:

$$\log K_{OC} = a \cdot \log K_{OW} + b \quad (8)$$

$$\log K_{OC} = c \cdot \log S + d \quad (9)$$

gde a , b , c i d predstavljaju konstante dobijene linearnom regresijom eksperimentalno dobijenih vrednosti K_{OC} i odgovarajućih konstanti, za određenu klasu jedinjenja. Primeri nekih korelacija dati su u tabeli 4.

Jednu od najopsežnijih analiza u oblasti QSAR/QSPR analize su sproveli Sabljic i saradnici (1995) u okviru koje su izvršili evaluaciju kvaliteta i pouzdanosti do tada objavljenih relacija između K_{OC} i K_{OW} . Koristeći podatke za više od 400 različitih organskih jedinjenja, autori su sistematski razvili opšti, ali i specifične QSPR modele za pojedine klase organskih jedinjenja, kao i algoritam koji omogućava tačniju procenu K_{OC} na osnovu K_{OW} . Međutim, analiza ukupno 19 modela dovela je do zaključka da doprinos specifičnih interakcija (vodoničnih veza, dipol-dipol interakcija, prenosa naelektrisanja, i dr.) karakterističnih za amine, alkohole, organske kiseline, amide i aniline, ne može biti adekvatno procenjen koristeći samo K_{OW} . Prema tome, u cilju bolje procene K_{OC} za ove klase organskih jedinjenja, moraju biti korišćeni i drugi molekularni parametri, pored K_{OW} , koji će bolje opisivati osobine molekula, a naročito one koje oslikavaju afinitet molekula za stupanje u određene nespecifične (pretežno van der Waals-ove) i specifične (pretežno elektron donor/akceptor) interakcije. Do danas su razvijeni brojni QSAR/QSPR modeli za različite klase organskih jedinjenja koji koriste brojne fizičko-hemijske parametre sorbata, a lista odabranih modela za predviđanje K_{OC} data je u tabeli 5.

Tabela 4. Korelacije K_{OC} sa koeficijentom raspodele oktanol-voda (K_{OW}) i rastvorljivošću u vodi (S) za različite klase organskih polutanata

Klasa jedinjenja	Matriks	Broj ispitivanih jedinjenja	a	b	R^2	Literatura
$\log K_{OC} = a \log K_{OW} - b$ (K_{OC} (l/kg), K_{OW} (l/l))						
PAH-ovi	Sediment, zemljište	85	0,989	0,346	0,997	<i>Karickhoff, 1981</i>
Supstituisani benzeni, hlorbenzeni	Sediment, zemljište	72	0,72	-0,49	0,95	<i>Schwarzenbach i Westall, 1981</i>
Nepolarna organska jedinjenja	Sediment, zemljište	81	0,81	-0,10	0,887	<i>Sabljić, 1987</i>
Razna organska jedinjenja	Sediment, zemljište	148	0,699	-0,755	0,692	<i>Chu i Chan, 2000</i>
Nepolarna organska jedinjenja	Sediment, zemljište	117	1,03	0,61	0,98	<i>Seth i sar., 1999</i>
$\log K_{OC} = -a \log S + b$ (K_{OC} (l/kg), S (mol/l))						
Halogenovana alifatična jedinjenja	Sediment, zemljište	30	0,634	0,794	0,865	<i>Chu i Chan, 2000</i>
PAH-ovi	Sediment, zemljište	19	0,639	0,669	0,856	<i>Chu i Chan, 2000</i>
Razna organska jedinjenja	Sediment, zemljište	148	0,532	1,056	0,692	<i>Chu i Chan, 2000</i>

Tabela 5. Primeri QSPR modela za predviđanje K_{OC} za odabrane klase organskih jedinjenja

Klasa jedinjenja	Broj ispitivanih jedinjenja	Parametar za modelovanje ^a	R^2	Literatura
Nepolarna organska jedinjenja	64	${}^1\chi$	0,96	<i>Meylan i sar., 1992</i>
Supstituisana aromatična jedinjenja	27	α, π^*, O	0,86	<i>Wu i sar., 2003</i>
Supstituisana aromatična jedinjenja	28	MW, π^* , V, EN	0,95	<i>Wu i sar., 2001</i>
Organska jedinjenja koja sadrže C, H, N, O, S	82	$N_\Phi, MW, N_N, N_O, N_S$	0,94	<i>Delgado i sar., 2003</i>

^a – ${}^1\chi$ - molekularni indeks konektivnosti prvog reda, α - polarizabilnost, π^* - α /Connolly-eva dostupna zapremina, O – ovalnost molekula, MW – molekularna masa, V - potencijal negativnog naelektrisanja atoma, EN - elektronegativnost, N_Φ - broj benzenovih prstenova, N_N – broj atoma azota, N_O – broj atoma kiseonika, N_S – broj atoma sumpora.

U literaturi postoji malo modela koji u obzir uzimaju karakteristike sorbenta za predviđanje K_{OC} . Jedan od novijih, empirijski (*Niederer i sar., 2007*), dobijen na osnovu podataka o koeficijentima raspodele prirodna organska materija/vazduh za više od 1000 polarnih i nepolarnih jedinjenja određenih na 10 različitih zemljišnih i akvatičnih huminskih i fulvokiselina, u obzir uzima aromatičnost huminskih i fulvokiselina. Ovaj model, za sada, može da se iskoristi samo za predviđanje koeficijentata raspodele prirodna organska materija/vazduh i to ukoliko je poznat sadržaj aromatičnih struktura dobijen NMR spektroskopijom. Međutim, moguća je transformacija ovog modela, korišćenjem Henrijevih konstanti i primenom termodinamičkog ciklusa koji bi u obzir uzeo da je apsorpcija, a ne adsorpcija, dominantan mehanizam, te da je prirodna organska materija u potpunosti hidratizirana, u oblik koji bi omogućio predviđanje koeficijentata raspodele prirodna organska materija/voda, ali je neophodno izvršiti procenu potencijalnih uticaja pH i jonske jačine, pre konačne primene.

2.4.5. Uticaj sorpcije na (bio)dostupnost organskih polutanata

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. Uopšteno, desorpcija organskih jedinjenja sa sedimenta/zemljišta je dvofazni proces: kratak period brze desorpcije praćen je mnogo dužim periodom spore desorpcije (Yeom i sar., 1996; Cornelissen i sar., 1997a; Cornelissen i sar., 1998; Johnson i Weber, 2001). Faza spore desorpcije može obuhvatiti faze spore i veoma spore desorpcije. Njihovo postojanje je rezultat prisustva dva tipa spore difuzije: (1) difuzije kroz organsku materiju sorbenta, koja je različita u amorfnim i kondenzovanim oblastima, i (2) difuzije kroz i duž mezo-, mikro- i nanopore, koja je usporena zbog hidrofobnosti pora. U skladu sa gore navedenim, postoje najmanje dve frakcije organskog jedinjenja koje mogu da se nazovu brzo- i sporo-desorbujućim frakcijama. Sasvim je jasno da se smatra da je brzo-desorbujuća frakcija organskog jedinjenja (bio)dostupna, dok se za sporo-desorbujuću frakciju smatra da je slabo (bio)dostupna.

Ovakva dvofazna desorpcija organskih jedinjenja snažno zavisi od vremena kontakta između jedinjenja i čvrste faze, koje se može nazvati vreme „starenja“. Uzorci koji su istorijski zagađeni, gde se vreme kontakta meri mesecima, godinama, pa čak i decenijama, obično sadrže relativno veliki udeo sporo-desorbujuće frakcije. Kao posledica ovoga, polutanti u uzorcima koji su u dužem kontaktu su slabije (bio)dostupni nego polutanti u relativno sveže zagađenim uzorcima (Alexander, 2000; Pignatello i Xing, 1996). Ovo se ogleda u smanjenoj podložnosti biodegradaciji, smanjenoj dostupnosti životinjama i biljkama, smanjenoj toksičnosti i smanjenoj ekstraktibilnosti prema blagim ekstrakcionim sredstvima (Macleod i Semple, 2000; Chung i Alexander, 1999; Morrison i sar., 2000; Alexander i Alexander, 2000) što je posledica preraspodele organskog jedinjenja iz amorfnih u kondenzovane oblasti organske materije (sekvestracije). Stepenn smanjenja biodostupnosti tokom „starenja“ zavisi od koncentracije polutanta, uslova sredine i osobina čvrste faze: sekvestracija je mnogo izraženija pri niskim koncentracijama polutanta (Chung i Alexander, 1999), ciklusi kvašenja i sušenja povećavaju

stepen sekvestracije (*White i sar., 1997*), a brzina i stepen sekvestracije variraju značajno za različite uzorke sedimenata/zemljišta (*Chung i Alexander, 1998*).

2.4.5.1. Mehanizmi spore desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja sa zemljišta/sedimenata

Predložena su dva glavna mehanizma kojim se može objasniti spora desorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja sa zemljišta/sedimenata: difuzija u porama sedimenta i difuzija kroz organsku materiju sedimenta. Prvi mehanizam pretpostavlja da je proces koji određuje brzinu desorpcije molekulska difuzija u pornoj vodi, a da je usporenje hromatografskog tipa, zbog sorpcije na zidovima pora (*Pignatello i Xing, 1996*) koji mogu, a ne moraju, biti prekriveni organskom materijom.

Model difuzije kroz organsku materiju pretpostavlja difuziju kroz prirodnu organsku materiju kao stupanj koji određuje brzinu desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja (*Pignatello i Xing, 1996*). U skladu sa modelom organske materije prikazanim na slici 4, difuzija kroz organsku materiju može da se razdvoji na difuziju kroz amorfne oblasti i difuziju kroz kondenzovane oblasti. Može se pretpostaviti da je difuzija kroz kondenzovane oblasti mnogo sporija nego difuzija kroz amorfne oblasti organske materije. Ovo je u skladu sa difuzijom kroz staklaste i gumaste faze polimera: difuzija kroz staklastu fazu sintetičkih polimera je mnogo sporija nego difuzija kroz gumastu fazu. Razlog za ovakvo ponašanje jeste s jedne strane veća viskoznost staklaste faze koja stvara otpor molekulskom kretanju, a sa druge strane, sporija difuzija je posledica adsorpcije u šupljinama staklaste oblasti (*Pignatello, 1998*).

U skladu sa Pignatellom i Xingom (*1996*) veoma je verovatno da se oba mehanizma, difuzija u porama sedimenta i difuzija kroz organsku materiju sedimenta, odigravaju istovremeno. Difuzija kroz organsku materiju može biti dominantan mehanizam u zemljištima i sedimentima sa visokim sadržajem organske materije i niskim stepenom agregacije, a u suprotnom je

dominantan mehanizam difuzija u porama sedimenta. Cornelissen i saradnici (1997b), koji su određivali temperaturnu zavisnost brzine spore desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta, su uočili da je mnogo bolje slaganje dobijene promene entalpije spore desorpcije (60-70 kJ/mol) sa odgovarajućim vrednostima za difuziju u polimerima (> 60 kJ/mol), u poređenju sa vrednostima za difuziju u porama (20-40 kJ/mol). Na osnovu ovih rezultata su zaključili da difuzija kroz organsku materiju objašnjava sporu desorpciju mnogo bolje nego drugi mehanizam.

2.4.5.2. Modeli za opisivanje desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja sa zemljišta/sedimenata

Za opisivanje dvofaznog procesa desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja u literaturi se koristi nekoliko modela: model radijalne difuzije (Rügner i sar., 1999; Geerdink i sar., 1996; Ball i Roberts, 1991), dvočlani modeli (Cornelissen i sar., 1997a; Cornelissen i sar., 1997b; Cornelissen i sar., 1998; Cornelissen i sar., 1999), pa čak i tročlani modeli (Kukkonen i sar., 2003). Model radijalne difuzije neopravdano daje utisak da se eksperimentalni podaci mogu objasniti sa aspekta mehanizma, dok se u praksi pokazalo da je ovaj model suviše pojednostavljen jer ne uzima u obzir sve osobine uzorka. Naime, on zanemaruje postojanje heterogenog sastava prirodne organske materije sedimenta i smatra da je distribucija hidrofobnih organskih jedinjenja u potpunosti homogena u česticama sedimenta, iako postoje eksperimentalni dokazi o heterogenoj raspodeli PAH-ova u zagađenim sedimentima (Gillette i sar., 1999; Ghosh i sar., 2000).

Dvočlani model se može predstaviti sledećom jednačinom, uz pretpostavku da se ne dešava ponovna sorpcija frakcije organskog jedinjenja koja je desorbovana sa sedimenta (Cornelissen i sar., 1997a):

$$S_t / S_0 = F_{brzi} \cdot e^{-k_{brzi} \cdot t} + F_{spori} \cdot e^{-k_{spori} \cdot t} \quad (10)$$

gde su:

t – vreme (h),

S_t i S_0 – količina organskog jedinjenja koja je sorbovana u vremenu t i $t=0$,

F_{brzi} i F_{spori} – frakcije organskog jedinjenja u brzo-desorbujućoj i sporo-desorbujućoj oblasti organske materije u vremenu $t=0$ i

k_{brzi} i k_{spori} – konstante brzine brze i spore faze desorpcije (h^{-1}).

Postojanje brzo- i sporo-desorbujuće oblasti može se objasniti koristeći tri različita fenomena:

- a. postojanjem mesta vezivanja različite dostupnosti što prouzrokuje postojanje otpora ka difuziji;
- b. postojanjem dva ili više različitih mesta vezivanja koja se razlikuju u mehanizmu sorpcije, od kojih je bar jedan limitirajući i određuje brzinu desorpcije; i
- c. postojanjem reakcionih mesta koja se razlikuju hemijski, odnosno na molekulskoj skali, i imaju različit afinitet prema organskom jedinjenju i/ili se razlikuju u brzini reakcije sorbat-mesto vezivanja na sorbentu.

Ako se pretpostavi da je difuzija kroz organsku materiju odgovorna za dvofaznu desorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja, onda je moguće da kombinacija sva tri gore pomenuta fenomena doprinosi takvom ponašanju. Očigledno, amorfne i kondenzovane oblasti veoma verovatno poseduju različit afinitet prema organskim jedinjenjima zbog razlika u gustini, strukturi i rigidnosti. Pored toga, uočeno je da se odigravaju različiti mehanizmi sorpcije u različitim oblastima: brza desorpcija je povezana sa mehanizmom raspodele čija pokretačka sila jeste porast entropije, dok je spora desorpcija povezana sa procesom čija pokretačka sila jesu i entropija i entalpija i uključuje uklanjanje visoko uređenog omotača molekula vode

oko rastvorenog organskog molekula. Konačno, specifična sorpcija organskog jedinjenja može da se odigra u unutrašnjim šupljinama. Sorpcija u unutrašnjim šupljinama verovatno uključuje strukturalna preuređenja u blizini šupljine u zavisnosti od vrste hidrofobnog organskog jedinjenja, pa je vrlo verovatno da je ovakva sorpcija veoma specifična, pri čemu afinitet hidrofobnog organskog jedinjenja varira za različite tipove šupljina.

U novijoj literaturi se može sresti i tročlani model koji ima dodatni član koji se odnosi na veoma sporu desorpciju organskog jedinjenja sa sedimenta (*Kukkonen i sar., 2003*):

$$S_t / S_0 = F_{brzi} \cdot e^{-k_{brzi} \cdot t} + F_{spori} \cdot e^{-k_{spori} \cdot t} + F_{veoma\ spori} \cdot e^{-k_{veoma\ spori} \cdot t} \quad (11)$$

gde su:

$F_{veoma\ spori}$ – frakcija organskog jedinjenja u veoma sporo-desorbujućoj oblasti organske materije u vremenu $t=0$ i

$k_{veoma\ spori}$ – konstanta brzine veoma spore desorpcije (h^{-1}).

Pretpostavlja se da je treći član u ovom modelu povezan sa nelinearnim mehanizmom specifične sorpcije u unutrašnjim šupljinama, dok drugi član uključuje difuzijom kontrolisanu sorpciju u kondenzovanoj oblasti organske materije mehanizmom raspodele. I ovaj model važi pod pretpostavkom da nema značajne ponovne sorpcije organskog jedinjenja nakon desorpcije.

Zapravo je nemoguće znati koliko oblasti, a time i članova u modelu, i konstanti brzina zapravo postoji za jedinjenja sorbovana na sedimentu. Odabir modela za opis desorpcije predstavlja ravnotežu između količine dostupnih podataka i uspešnosti odabranog modela da kvantitativno opiše desorpciju koja se meri statističkim veličinama (koeficijentom korelacije pre svega). U tabeli 6 dat je pregled literaturnih podataka za kinetiku desorpcije

odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa zagađenih sedimenata primenom različitih modela.

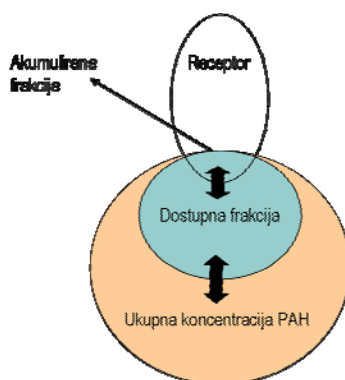
Tabela 6. Pregled literaturnih podataka za kinetiku desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa zagađenih sedimenata

Klasa jedinjenja	Korišćeni model za kinetiku desorpcije	Opseg vrednosti $k_{sporil}/10^{-3} \text{ h}^{-1}$	Frakcija jedinjenja u sporo-desorbujućoj oblasti (%)	Literatura
Hlorbenzeni/ Polihlorovani bifenili	Dvofazni	-	57-94	<i>Oliver, 1985</i>
Hlorbenzeni, naftalen	Dvofazni	-	70-95	<i>Chen i sar., 2000</i>
Hlorbenzeni	Dvofazni	1,9-5,4	36-98	<i>Cornelissen i sar., 1997c</i>
Hlorbenzeni	Trofazni	0,9-14	68-99	<i>Kan i sar., 2000</i>
Hlorbenzeni	Dvofazni	0,0045-1,04	82-95	<i>Gess i Pavlostathis, 1997</i>

2.5. Fizičko-hemijske metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata u sistemu sediment/voda

Postoje jasni dokazi da intenzivna ekstrakcija organskim rastvaračima nije u mogućnosti da predvidi biodostupnost hidrofobnih organskih jedinjenja u zemljištu/sedimentu (*Alexander, 2000*). Uopšteno, intenzivna ekstrakcija se koristi sa ciljem određivanja ukupnih koncentracija organskih polutanata u uzorcima sedimenta/zemljišta, pa je jasno da ozbiljno precenjuje biodostupnost organskih polutanata (slika 5), a naročito u istorijski zagađenim uzorcima. Stoga je razvoj novih laboratorijskih metoda za predviđanje biodostupnosti hidrofobnih organskih polutanata postalo veoma značajno polje istraživanja u poslednjih petnaestak godina. Postojanje ovih metoda je značajno sa dva aspekta:

- sa aspekta bioremedijacije – za predviđanje bidegradacionog potencijala, i
- sa ekotoksikološkog stanovišta – za predviđanje toksičnosti polutanata.



Slika 5. Šematski prikaz odnosa ukupne, potencijalno dostupne i biodostupne frakcije organskog polutanta

Tradicionalno, za predviđanje biodegradacionog potencijala koriste se mikrobiološki eksperimenti koji su, iako pouzdani, veoma dugotrajni i komplikovani. Stoga je razvoj jednostavnih hemijskih metoda za predviđanje biodostupnosti zauzeo značajno mesto u istraživanjima u oblasti zaštite životne sredine (Ehlers i Loibner, 2006).

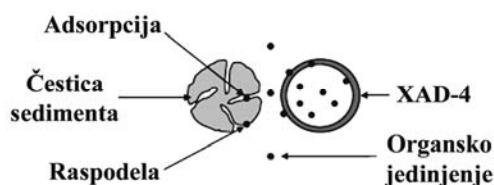
Do sada je razvijeno nekoliko hemijskih metoda koje se sve zasnivaju na uklanjanju samo one frakcije hidrofobnih organskih jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućoj oblasti organske materije:

1. ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta,
2. ekstrakcija ciklodekstrinom,
3. blaga ekstrakcija organskim rastvaračima,
4. supekritična ekstrakcija ugljen-dioksidom,
5. oksidacija persulfatom, i
6. ekstrakcija (super)zagrejanom vodom.

U narednim poglavljima biće dat kratak pregled fizičko-hemijskih metoda za procenu biodostupnosti i polja njihove primene. Najčešće proučavana klasa organskih jedinjenja jesu PAH-ovi, jer predstavljaju jednu od najčešće detektovanih klasa organskih polutanata u okolini. Od ostalih organskih jedinjenja, proučavani su organohlorni pesticidi i polihlorovani bifenili.

2.5.1. Ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta

Ekstrakcija u prisustvu čvrstog adsorbenta (engleski *Solid Phase Extraction*, SPE) je proučavana je od strane nekoliko istraživačkih grupa (*Cornelissen i sar., 1998; Morisson i sar., 2000; Mayer i sar., 2000; Johnson i Weber, 2001*). Metoda se zasniva na ekstrakciji biodostupne frakcije hidrofobnih organskih jedinjenja na čvrstom adsorbentu koji se nalazi u vodenoj suspenziji sedimenta/zemljišta (slika 6).



Slika 6. Šematski prikaz ekstrakcije sedimenta čvrstim adsorbentom (XAD-4)

Princip metode jeste da čvrsti hidrofobni adsorbent vezuje (adsorpcijom, raspodelom) hidrofobne organske molekule koji se nalaze rastvoreni u vodenoj fazi održavajući na taj način stalni koncentracioni gradijent, između čestica sedimenta/zemljišta i vodene faze, koji će prozrokovati dalju desorpciju organskog jedinjenja sa čvrstog matriksa. Frakcija hidrofobnog organskog jedinjenja koja ostane u uzorku sedimenta/zemljišta nakon ovakve ekstrakcije smatra se da je slabo biodostupna ili bionedostupna, a desorbovana frakcija je ona koja pri datim uslovima može biti potencijalno akumulirana u biološkom svetu. Tipično, uklanjanje biodostupne frakcije hidrofobnog organskog jedinjenja može trajati od nekoliko sati do nekoliko dana, što ovu metodu čini mnogo bržom od bioloških određivanja.

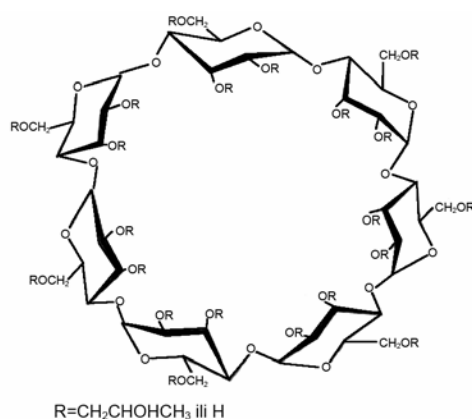
Najčešće primenjivani čvrst adsorbent je Tenax TA (*ten Hulscher i sar., 2003; Cornelissen i sar., 2001; Cornelissen i sar., 1998*), dok su makroporozne jonoizmenjivačke smole (XAD-2, XAD-4) korišćene samo u nekoliko radova i na malom broju organskih polutanata (*Lei i sar., 2004; Carroll i sar., 1994*). Pored navedenih adsorbenata korišćeni su membranski diskovi (*Krauss i Wilcke, 2001*), vlakna prekrivena slojem adsorbenta (engleski *Solid-Phase Microextraction*, SPME) (*Styrishave i sar., 2008; van der Wal i sar., 2004; Leslie i sar., 2002*) ili uređaji sa semipermeabilnim membranama (engleski *Semipermeable Membrane Device*, SPMD) (*Ke i sar., 2007; MacRae i Hall, 1998; Utvik i Johnson, 1999*). Sve primenjene metode su pokazale dobar potencijal za predviđanje biodostupnosti organskih jedinjenja kada su poređene sa bioakumulacionim testovima i testovima mikrobiološke razgradnje, ali se sa operativnog stanovišta jedino metoda desorpcije u prisustvu čvrstog adsorbenta Tenax TA može smatrati operativnom jer je proučena na najvećem broju uzoraka i organskih polutanata.

2.5.2. Ekstrakcija rastvorom ciklodekstrina

Ekstrakciju rastvorom ciklodekstrina (hidroksipropil- β -ciklodekstrina) je postavila grupa koju predvodi Reid (*Swindell i Reid, 2006; Allan i sar., 2006; Stokes i sar., 2005; Reid i sar., 2000b*), ali su ovu metodu proučavali i drugi autori (*Doick i sar., 2005; Cuypers i sar., 2002*) pre svega za procenu biodostupnosti PAH-ova. Ciklodekstrini su ciklični polisaharidi koji u vodi formiraju micelarne strukture sa hidrofilnim omotačem i hidrofobnom šupljinom (slika 7) u koju može da se ugradi hidrofobni organski molekul.

Kada se nalaze u vodenoj suspenziji sedimenta/zemljišta, ciklodekstrini snižavaju koncentraciju organskih molekula u vodenoj fazi što rezultuje formiranjem koncentracionog gradijenta između vodene faze i čvrstog matriksa i daljom desorpcijom biodostupne frakcije organskog jedinjenja. Da bi se obezbedila potpuna desorpcija biodostupne frakcije organskog jedinjenja, neophodno je redovno osvežavati sistem svežim rastvorom ciklodekstrina. Frakcija organskog jedinjenja koja zaostane u čvrstom

matriksu nakon ekstrakcije smatra se da je slabo biodostupna ili nedostupna. Očigledno je da je ekstrakcija ciklodekstrinom veoma slična ekstrakciji čvrstim adsorbentom, s tom razlikom što se kod ove metode koriste rastvorni molekuli ciklodekstrina za ekstrakciju hidrofobnih organskih jedinjenja.



Slika 7. Struktura ciklodekstrina

Pored hidroksipropil- β -ciklodekstrina, korišćena su i druga jedinjenja za procenu biodostupnosti PAH-ova koja reaguju istim mehanizmom, pre svega surfaktant Triton X-100 koji su Volkering i saradnici (1998) uspešno primenili za procenu biodostupnosti mineralnih ulja, dok su Wahle i Kördel (1997) primenili surfaktante za procenu ekotoksičnosti zemljišta zagađenih organskim polutantima. Međutim, Cuypers i saradnici (2002) su pokazali da Triton X-100 nije primenljiv za procenu biodostupnosti PAH-ova u zagađenim sedimentima jer zapravo povećava njihovu biodostupnost. Oni su time pokazali da je primena surfaktanata za predviđanje biodostupnosti u suprotnosti sa njihovom primenom u bioremedijaciji za stimulaciju biodostupnosti.

2.5.3. Blaga ekstrakcija organskim rastvaračima

Blagu ekstrakciju organskim rastvaračima su proučavali intenzivno Alexander i njegovi saradnici (*Alexander i Alexander, 2000; Chung i Alexander, 1998; Nam i sar., 1998; Kelsey i sar., 1997*). Predložili su korišćenje blagih i selektivnih ekstrakcionih sredstava, kao što su smeše vode i alkohola (metanol, etanol, propanol, n-butanol) u raznim odnosima. Oni su pokazali da efikasnost ekstrakcije organskih jedinjenja opada sa „starenjem“ uzorka. Međutim, korelacija između biodostupnosti i efikasnosti ekstrakcije nije bila zadovoljavajuća u eksperimentima sprovedenim na 16 različitih zemljišta. Moguće objašnjenje jeste postojanje interakcija između organskih rastvarača i prirodne organske materije zemljišta koje mogu uticati na biodostupnost kompeticijom za sorpciona mesta, kao i pojava bubrenja organske materije u kontaktu sa organskim rastvaračima, što ozbiljno utiče na sorpcione osobine prirodnih organskih materija. Dodatno, upotrebom samo jednog hemijskog ekstraktanta, malo je verovatno da se može predvideti (bio)dostupnost različitih polutanata, sa različitih sorbenata i u različitim uslovima.

2.5.4. Superkritična ekstrakcija ugljen-dioksidom

Superkritična ekstrakcija ugljen-dioksidom se zasniva na brznoj ekstrakciji biodostupne frakcije organskih jedinjenja ugljen-dioksidom na povišenim temperaturama i pritiscima (*Hawthorne i Grabanski, 2000; Hawthorne i sar., 1999*). Sukcesivnom primenom ekstrakcionih uslova rastuće ekstrakcione moći, selektivno se uklanjaju sa čvrstog matriksa frakcije organskog jedinjenja vezane za brza, spora i veoma spora sorpciona mesta. Primenom ove metode može se proceniti biodostupnost organskih jedinjenja za nekoliko sati (1-4 sata) (*Hawthorne i Grabanski, 2000; Hawthorne i sar., 1999*). Prednosti ove metode su mogućnost prilagođavanja jačine ekstrakcione procedure menjanjem temperature i gustine fluida, kao i upotreba čistog ugljen-dioksida, koji je relativno lipofilan i može ukloniti hidrofobna organska jedinjenja sa nepolarnih faza mnogo efikasnije nego voda. Greška kod ove metode može da se javi usled bubrenja organske

materije (tokom ekstrakcione procedure), što može izazvati promene u strukturi organske materije, a time i promene sorpcionih osobina ispitivanog uzorka, što vodi pogrešnoj proceni biodostupnosti organskih jedinjenja.

2.5.5. Ekstrakcija (super)zagrejanom vodom

Ekstrakciju (super)zagrejanom vodom su proučavali Johnson i Weber (*Johnson i Weber, 2001*). Metoda se zasniva na određivanju desorpcije pri visokim temperaturama vode koje su u opsegu od 75 °C do 150 °C (subkritični uslovi). Da bi se voda održala u kondenzovanom stanju na temperaturama višim od tačke ključanja potrebno je primeniti pritiske i do 20 bara (*Johnson i Weber, 2001*). Pri ovako visokim temperaturama moguće je odrediti k_{brzi} i k_{spori} u veoma kratkom vremenu, a kako se desorpcija izvodi pri nekoliko temperatura moguće je primenom Arenijusove jednačine izračunati zavisnost k_{brzi} i k_{spori} od temperature. Konstante brzina pri niskim temperaturama, kakve vladaju u prirodnim uslovima, moguće je ekstrapolisati i na taj način predvideti stepen desorpcije, odnosno biodostupnost. Za sada je ova metoda pokazala obećavajuće rezultate. Međutim, neophodno je napomenuti da pri visokim temperaturama može doći do promena u strukturi prirodnih organskih materija što će uticati na sorpciju organskih jedinjenja, a za posledicu može imati pogrešnu procenu biodostupnosti.

2.5.6. Ostale metode

Pored nabrojanih metoda za procenu biodostupnosti hidrofobnih organskih polutanata koriste se još i oksidacija persulfatom i termodesorpcija. Oksidacija persulfatom (*Cuypers i sar., 2000*) je korišćena za procenu biodostupnosti PAH-ova, a zasniva se na selektivnoj hemijskoj oksidaciji dela organske materije zemljišta/sedimenta persulfatom, pri čemu se frakcija PAH-ova vezanih za taj deo organske materije oslobađa, a rezidualna frakcija u sedimentu/zemljištu smatra se nedostupnom.

Termodesorpcija podrazumeva korišćenje povišenih temperatura, pri čemu se volatilne komponente, iz uzorka zemljišta/sedimenta smeštenog u kvarcnoj kiveti, direktno uvode u gasni hromatograf. Više istraživača (*Ghosh i sar., 2001; Löser i sar., 1999; Uzgiris i sar., 1995*) je koristilo ovu metodu za procenu potencijala za desorpciju PAH-ova, naftnih ugljovodonika i polihlorovanih bifenila sa različitim geosorbenata, ali ova metoda nije prošla validaciju, niti su rezultati istraživanja poređeni sa stvarnom biodostupnošću polutanata u uzorcima.

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. Ekstrakcija (super)zagrejanom vodom, različitim organskim rastvaračima, kao i superkrična ekstrakcija ugljen-dioksidom trebaju biti podvrgnute kritičkom ispitivanju zbog toga što je veoma verovatno da tokom njihove primene dolazi do ozbiljnih promena u strukturi organske materije, a time i njenih sorpcionih karakteristika.

3. Eksperimentalni deo

U ovom delu dat je detaljan opis eksperimentalnih procedura korišćenih u:

1. Izolaciji i karakterizaciji huminskih kiselina i humina izolovanih iz sedimenta jezera Ludaš, kao i karakterizaciji samog sedimenta,
2. Ispitivanju sorpcije i desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja, na izolovanim huminskim kiselinama i huminima, i
3. Ispitivanju desorpcije odabranih organskih jedinjenja sa sedimenta posredstvom XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole.

Za eksperimente sorpcije i desorpcije izabrana su dva hidrofobna organska jedinjenja, pentahlorbenzen i lindan.

3.1. Odabrana hidrofobna organska jedinjenja

Za eksperimente sorpcije i desorpcije na sedimentu i izolovanoj organskoj materiji izabrana su dva hidrofobna organska jedinjenja, pentahlorbenzen i γ -heksahlorcikloheksan (lindan), da bi se ispitala razlika u sorpciono-desorpcionom ponašanju dva strukturno različita jedinjenja.

Pentahlorbenzen se koristi, u komercijalne svrhe, kao hemijski intermedijer u sintezi fungicida pentahlornitrobenzena. Takođe se može naći kao nečistoća u pojedinim vrstama herbicida i pesticida, a mogući izvori oslobađanja ovog arilnog halida su polihlorovani bifenili. Međutim, pentahlorbenzen u najvećoj meri nastaje u procesima spaljivanja materija organskog porekla (otpad iz domaćinstava, čvrst gradski otpad, opasni materijali) u prisustvu izvora hlora, odakle potiče čak 52% od ukupnog godišnjeg unosa pentahlorbenzena u životnu sredinu.

Lindan (γ -HCH, (1 α ,2 α ,3 β ,4 α ,5 α ,6 β)-1,2,3,4,5,6-heksahlorcikloheksan) čini 10-12% tehničkog heksahlorcikloheksana koji još sadrži 60-70% α -HCH, 5-12% β -HCH, 6-10% δ -HCH i 3-4% ε -HCH. Tehnički heksahlorcikloheksan je široko upotrebljavan od 40-tih pa do 80-tih godina prošlog veka, a zbog postojanosti i bioakumulacionog potencijala i danas se može detektovati u mnogim delovima okoline.

Za eksperiment desorpcije posredstvom XAD-4 smole izabrano je, pored pentahlorbenzena i lindana, dodatno jedinjenje, pentahlornitrobenzen, koje je, međutim, tokom početne faze eksperimenta podleglo abiotičkog redukciji do pentahloranilina (detalji su dati u poglavlju 3.4.2. i prilogu 1), pa su u radu predstavljeni rezultati za novonastalo jedinjenje.

U tabeli 3.1 prikazane su neke fizičko-hemijske osobine hidrofobnih organskih jedinjenja odabranih za eksperimente sorpcije i desorpcije.

Tabela 3.1. Fizičko-hemijske osobine odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja (M – molarna masa, S_w – rastvorljivost u vodi, T – temperatura topljenja, p – napon pare, V_m – molarna zapremina)

Jedinjenje	M (g/mol)	$-\log S_w$ (mg/l)	T (°C)	$-\log p$	$\log K_{OW}$	V_m (cm ³ /mol)	$\log K_{OC}$		
							(1)	(2)	(3)
Lindan	290,8	-0,86	113	2,15	3,78	340,75	3,57	3,68	3,21
Pentahlorbenzen	250,3	0,18	86	0,66	5,18	316,81	4,97	4,40	4,22
Pentahloranilin	265,4	0,60	232	3,85	5,08	332,11	4,86	4,68	4,15

(1) $\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0,21$ (Karickhoff i sar., 1979)

(2) $\log K_{OC} = -0,686 \log S_w + 4,273$ (Means i sar., 1980)

(3) $\log K_{OC} = 0,72 \log K_{OW} + 0,49$ (Schwarzenbach and Westall, 1981)

Kriterijumi korišćeni pri izboru jedinjenja sa kojima će se vršiti ispitivanja sorpcije i desorpcije bili su njihov značaj sa ekotoksikološkog, pa time i zakonodavnog stanovišta, kao i analitički razlozi (jednostavnost pripreme uzoraka za analizu i gasno-hromatografskog određivanja, kao i mogućnost detekcije niskih koncentracija jedinjenja).

Što se tiče prvog kriterijuma, prema Annex-u 1 Direktive, u monitoringu pentahlorbenzena sediment predstavlja primarni matriks u kome je zahtevano njegovo praćenje, dok je za lindan sediment opcioni, a biota obavezan matriks. Primarni kriterijum za izbor jedinjenja koja se trebaju pratiti u sedimentu jesu njihova fizičko-hemijska svojstva, a pre svega hidrofobnost i rastvorljivost u vodi od kojih zavisi njihov afinitet ka sorpciji za sediment. Što je jedinjenje hidrofobnije, manje je rastvorljivo u vodi, pa će stoga imati veći afinitet da se vezuje za čvrstu fazu (sediment, suspendovane čestice). Dobro merilo hidrofobnosti predstavlja koeficijent raspodele K_{OW} , a prema njemu je postavljen kriterijum prema kome se određuje da li neko jedinjenje treba pratiti u sedimentu ili ne. Prema ovom kriterijumu, jedinjenja sa $\log K_{OW} > 5$, u koja se ubraja pentahlorbenzen (tabela 3.1), bi trebala biti određivana u sedimentu, a ona sa $\log K_{OW} < 3$ bi prvenstveno trebala biti praćena u vodi (Crane, 2003). Jedinjenja sa $\log K_{OW}$ između 3 i 5, kao što je lindan (tabela 3.1), se opciono određuju u sedimentu u zavisnosti od nivoa zagađenja. Dodatno, oba izabrana jedinjenja se nalaze na listi prioritetnih supstanci za koje je zahtevano izvođenje kriterijuma kvaliteta za sediment prema Direktivi, a lindan se nalazi se i na listi hormonski aktivnih supstanci (Agencija za zaštitu okoline Ujedinjenog Kraljevstva (UKEA) i Američka agencija za zaštitu okoline (USEPA)).

Izborom odabranih organskih polutanata analitički razlozi su u potpunosti zadovoljeni jer se radi o organohlornim jedinjenjima za čiju detekciju je korišćen detektor sa zahvatom elektrona (μ ECD), koji ima visoku osetljivost, čime je omogućeno da se istraživanja sorpcije i desorpcije izvode u širokom koncentracionom opsegu.

3.2. Odabrani geosorbent

Kao geosorbent je izabran sediment iz jezera Ludaš koje se nalazi na rubu subotičko-horgoške pešćare. Ludaško jezero je kompleks vlažnih staništa koji sadrži otvorene vodene površine, tršćake, i razne vrste travnih zajednica (vlažne, stepske i slatinske livade). Stepsko jezero Ludaš, veličine 328 hektara je jedinstveno u Srbiji. Njegovo plitko korito formirano je radom

vetrova na dodiru peščare i lesne zaravi. Različiti tipovi zemljišta i blizina podzemne vode formiraju predeo mozaičnog tipa, velike biološke raznovrsnosti unutar malog područja. Ludaško jezero bilo je regionalno poznato po bogatoj fauni ptica već u prošlom veku. Danas je važan lokalitet za odmor i ishranu na istočnom migracionom putu ptica. Redovno istraživanje migracije (stanica za prstenovanje) se organizuje od 1985. Pored ptičjeg sveta, među retkosti područja ubrajaju se i druge životinje, kao što je vidra, kornjače, retke vrste insekata, ali su prisutne i retke vrste biljaka (močvarne orhideje). Specijalni rezervat prirode „Ludaško jezero”, zaštićen je od 1994. godine u sadašnjem obliku, ali je deo jezera bio pod zaštitom već od 1955. godine. Prema novoj Uredbi iz 2006. godine, rezervat je proširen, te obuhvata površinu od 847 ha uz dodatnih 2002 ha zaštitne zone. Pripada I kategoriji zaštite, kao prirodno dobro od izuzetnog značaja za Republiku Srbiju. Rezervat je i od međunarodnog značaja jer je jezero uvedeno na spisak Ramsarskih područja još 1977. godine (vlažna područja od svetskog značaja) (dostupno na: www.ludas.rs).

Jezero Ludaš je izabrano zbog toga što je monitoringom kvaliteta sedimenta sprovedenim na teritoriji AP Vojvodine u periodu od 2002-2005. godine utvrđeno prisustvo više polutanata iz klase organohlornih pesticida, uglavnom 4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, četiri izomera heksahlorcikloheksana (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH), heptahlor, heptahlorepoksida, dieldrina i endrina i to u svim periodima ispitivanja bez uočene pravilnosti (*Tričković i sar., 2004; Tričković i sar., 2005; Tričković i sar., 2006*). Koncentracije pesticida iz grupe DDT-a i njegovih metabolita su se kretale i do 88 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za 4,4'-DDE, 180 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za 4,4'-DDD i 160 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za 4,4'-DDT (u jesenjem periodu 2004. godine), što višestruko premašuje referentne vrednosti prema holandskom zakonodavstvu za pojedinačna jedinjenja (preko 4000 puta su premašene referentne vrednosti za 4,4'-DDE i 4,4'-DDD, a preko 880 puta za 4,4'-DDT), dok je referentna vrednost za zbir DDD/DDE/DDT premašena 5,3 puta što ovaj sediment svrstava u klasu 3 prema holandskoj metodologiji (*RIVM, 1999*). Budući da je sediment iz jezera Ludaš pokazao veliki potencijal za akumulaciju organohlornih jedinjenja, činilo se interesantnim proučiti uzroke ovakvog ponašanja.

3.2.1. Karakterizacija sedimenta jezera Ludaš

Površinski sediment (sa dubine od 0-30 cm) je uzorkovan iz jezera Ludaš u maju 2005. godine sa površine od oko 4 m², sa lokacije čiji su GPS podaci N 46°05,829' E 019°49,023', korišćenjem Eckman-ovog bagera. Uzorkovana su 4 pojedinačna uzorka u staklene tegle, od kojih je zatim u laboratoriji pripremljen kompozitni uzorak mešanjem pojedinačnih uzoraka u jednakim količinama. Deo sedimenta koji je korišćen za izolaciju huminskih kiselina i humina je čuvan na 4 °C do momenta upotrebe (do jednog meseca). Za eksperimente desorpcije u prisustvu XAD-4 smole, sediment je osušen na vazduhu, homogenizovan, uz uklanjanje stranog materijala prisutnog u njemu (sitni kamenčići, lišće, grančice), a zatim prosejan kroz sito veličine pora 1 mm. Ovako pripremljeni uzorak predstavljao je ukupan uzorak sedimenta (u daljem tekstu *ukupni sediment*). Frakcija sedimenta manja od 125 µm je dobijena suvim prosejavanjem ukupnog sedimenta kroz sito veličine 0,125 mm.

Ukupni sediment podvrgnut je ispitivanju mehaničkog sastava primenom pipet metode prema ISO 11277. Uzorci su za analizu pripremljeni suspendovanjem sa natrijum-pirofosfatom po Thun-u, a teksturna klasa određena je na osnovu klasifikacije po Tommerup-u.

Sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora je određen elementarnom analizom korišćenjem CHNS/O elementarnog analizatora (Vario EL III Elementar). Elementarni sastav uzoraka je određen iz jednog određivanja. Kontrola kvaliteta elementarne analize sprovedena je određivanjem elementarnog sastava standardnog referentnog materijala – sulfanilne kiseline (Merck). Relativna standardna devijacija za sadržaj azota, ugljenika, sumpora i vodonika, koja je određena iz tri merenja, iznosila je 0,047%, 0,087%, 0,26% i 0,28%, redom. Sadržaj kiseonika je određen računski. Podaci o elementarnom sastavu su korišćeni za izračunavanje atomskih odnosa (H/C, N/C, S/C i (N+O)/C) prema sledećim formulama:

$$H/C = \frac{\%H/1,0079}{\%C/12,0110}$$

$$N/C = \frac{\%N/14,0067}{\%C/12,0110}$$

$$S/C = \frac{\%S/32,0600}{\%C/12,0110}$$

$$(N + O)/C = \frac{\%N/14,0067 + \%O/15,9994}{\%C/12,0110}$$

Izvršena je i analiza sedimenta u pogledu sadržaja organskih mikropolutanata, i to ciljana analiza organohlorinih pesticida, kao i organski profil uzorka primenom gasne hromatografije sa maseno selektivnim detektorom.

Organohlorini pesticidi su analizirani gasno-hromatografski sa detektorom sa zahvatom elektrona (Agilent Technologies 6890 sa ^{63}Ni μECD) nakon ekstrakcije u smeši aceton-heksan (1:1) i prečišćavanja na florisilu u skladu sa EPA 8081 i EPA 3620B. Od organohlorinih pesticida je utvrđeno prisustvo 4,4'-DDE i 4,4'-DDD u koncentracijama ispod 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ koje ne bi trebalo da utiču na provedene eksperimente sorpcije i desorpcije.

Organski profil uzorka sedimenta Ludaškog jezera je analiziran na gasnom hromatografu (HP5890 Series II) sa maseno selektivnim detektorom (HP5971A) nakon ekstrakcije u smeši metilen-hlorid-heksan (1:1) i prečišćavanja na silika-gelu prema EPA 3630C. Kvalitativna analiza je urađena poređenjem sa komercijalnom bazom masenih spektara Wiley, a kao pozitivno identifikovana jedinjenja su prikazana ona koja su identifikovana sa verovatnoćom većom od 70% (tabela 1-1 u prilogu). U uzorku je detektovano nekoliko n-alkana srednje dužine (C_{10} - C_{20}). Ova frakcija ugljovodonika predstavlja preferirani supstrat od strane mikroorganizama i najbrže se degradiraju u životnoj sredini. Detekcija ove frakcije alkana može biti indikacija zagađenja novijeg datuma. U uzorku je takođe detektovano i nekoliko visoko račvastih alkana i n-alkana dugog niza (C_{20} - C_{40}) koji predstavljaju hidrofobna čvrsta jedinjenja koja se teško razgrađuju zbog njihove male rastvorljivosti u vodi i male biodostupnosti. Detektovane karboksilne kiseline i druga polarna jedinjenja su najverovatnije međuproizvodi razgradnje prisutnih ugljovodonika.

3.2.2. Izolacija i karakterizacija huminskih kiselina i humina

Deset frakcija huminskih kiselina i dve frakcije humina su izolovani progresivnom sekvencijalnom ekstrakcijom, koja obuhvata osam sukcesivnih ekstrakcija pomoću 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ praćenom dvema ekstrakcijama pomoću 0,1 M NaOH.

Ekstrakcija huminskih kiselina je izvršena mešanjem 80 g uzorka sedimenta (sušenog na vazduhu, usitnjenog i prosejanog kroz sito veličine pora 2 mm) sa 800 ml rastvora 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ u staklenom balonu od 1 l, u inertnoj atmosferi zasićenoj azotom prođuvavanjem rastvora tokom 20 minuta. Nakon 24-časovnog mućkanja na sobnoj temperaturi, suspenzija je centrifugirana 20 min na 3000 g, nakon čega je supernatant zakišeljjen do pH=1,5 pomoću 6 M HCl. Istaložene huminske kiseline su ostavljene u frižideru preko noći, dajući prvu frakciju huminskih kiselina (HA1). Izolovana frakcija huminskih kiselina je zatim blago prečišćena sa tri sukcesivna rastvaranja u $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ili NaOH, uz dodatak KCl za uklanjanje suspendovanih čestica, praćena ponovnim taloženjem dodatkom hlorovodonične kiseline. Huminske kiseline su na kraju isprane destilovanom vodom, do negativne reakcije na hloride dodatkom srebro-nitrata, osušene na 50 °C (*Jánoš i Kozler, 1995*), pažljivo usitnjene i čuvane u eksikatoru do upotrebe u sorpciono-desorpcionim eksperimentima.

Ostatak sedimenta je dalje ekstrahovan sedam puta pomoću 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ i dva puta pomoću 0,1 M NaOH. Posle svakog ekstrakcionog koraka i centrifugiranja, supernatant je obrađen gore pomenutom procedurom. Na ovaj način je dobijeno ukupno 10 frakcija huminskih kiselina (HA1-HA10). Mase pojedinačnih frakcija huminskih kiselina, izolovanih ekstrakcijom natrijum-pirofosfatom, kretale su se u opsegu od ~ 80 – 170 mg, dok je primena jake baze natrijum-hidroksida, u poslednja dva koraka, dovela do izolacije ostatka huminskih kiselina, a pojedinačne mase devete i desete frakcije su bile oko 1 g.

Nakon desete ekstrakcije sediment je bio raslojen: gornji sloj je bio braon boje, a donji svetle-sive boje. Slojevi su pažljivo razdvojeni, isprani

destilovanom vodom, centrifugirani i osušeni na 60 °C, pažljivo usitnjeni i čuvani u eksikatoru. Ova dva sloja su korišćena kao dve huminske frakcije koje su se razlikovale prema sadržaju organskog ugljenika: gornji, braon sloj sa visokim sadržajem organskog ugljenika (HOHu, engleski *High Organic Humus*) i donji svetlo-sivi sa značajno nižim sadržajem organskog ugljenika (LOHu, engleski *Low Organic Humus*).

Sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora u uzorcima huminskih kiselina i humina je određen elementarnom analizom prema gore opisanoj proceduri. Sadržaj vlage i organske materije je određen sušenjem uzoraka tokom 2 h na 105 °C i 8 h na 800 °C, redom.

FTIR spektri su snimljeni korišćenjem Nexus 670 infracrvenog spektrofotometra (Thermonicolet). Uzorci za FTIR spektroskopiju su pripremljeni mešanjem 10 mg uzorka sa 190 mg KBr (spektroskopske čistoće). Dobijena smeša je homogenizovana i sprášena. Pre analize, ćelija je isprana N₂ gasom visoke čistoće, radi otklanjanja smetnji koje potiču od CO₂ i vlage. FTIR spektar je dobijen snimanjem 100 skenova uz razlaganje od 4 cm⁻¹. Svi spektri su prevedeni u Kubelka-Munk funkcije koristeći Omnic software (Version 6.2). Slepa proba se sastojala od praškastog KBr čuvanog pod istim uslovima kao i smeše uzoraka i KBr.

3.3. Sorpcija i desorpcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja na sedimentu i izolovanim huminskim supstancama

Za izvođenje eksperimenta sorpcije i desorpcije pentahlorbenzena i lindana izabrane su po četiri frakcije huminskih kiselina obe frakcije humina i sediment. Sorpcija i desorpcija pentahlorbenzena urađena je na prvoj, četvrtoj, sedmoj i desetoj frakciji, dok je sorpcija i desorpcija lindana urađena na prvoj, trećoj, šestoj i devetoj frakciji huminskih kiselina.

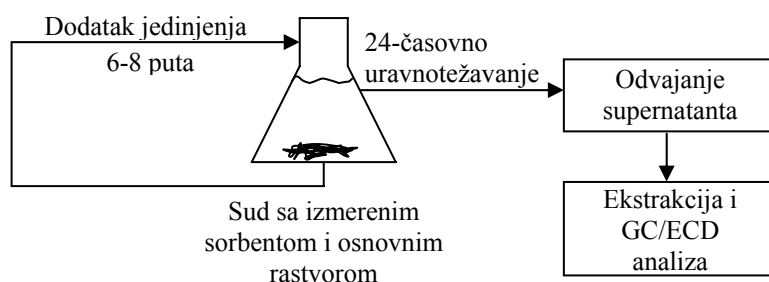
3.3.1. Sorpcione izoterme

Sve sorpcione izoterme su urađene u duplikatu na sobnoj temperaturi ($23\pm 2^\circ\text{C}$). Sorpcione izoterme pentahlorbenzena su urađene u staklenim erlenmajerima zapremine 100 ml sa šlifovanim čepom, a izoterme lindana u vijalima od 40 ml sa plastičnim čepom sa teflonskom septom. Osnovni rastvor je predstavljao 0,01 mol/l CaCl_2 u dva puta destilovanoj vodi koji je sadržao 200 mg/l HgCl_2 kao biocid. pH vrednost rastvora podešena je korišćenjem 6M HCl na $3,90 \pm 0,05$ za sve sorpcione eksperimente. Količina sedimenta, huminskih kiselina i humina u svakom eksperimentu je podešena tako da dobijeni odnos sorbent/rastvor rezultuje sorpcijom u opsegu od 20-80%.

Sorpcione izoterme pentahlorbenzena i lindana su urađene u širokom koncentracionom opsegu: od 0,010 do 0,60 mg/l za pentahlorbenzen, odnosno od 0,030 do 2,7 mg/l za lindan. Zbog niske rastvorljivosti pentahlorbenzena i lindana u vodi (tabela 3.1), pripremljeni su osnovni rastvori pentahlorbenzena (~ 1 mg/ml) i lindana (~ 5 mg/ml) u metanolu. Od osnovnih rastvora pripremljeni su razblaživanjem radni rastvori, takođe u metanolu, koji su korišćeni za pripremu tačaka sorpcionih izotermi nižih početnih koncentracija (< 50 $\mu\text{g/l}$).

Podaci za sorpcionu izotermu su dobijeni primenom procedure ponovnog dodatka sorbata (*Mao i sar., 2002*) koja je prikazana šematski na slici 3.1. Procedura se sastojala u sledećem: sud koji je sadržao prethodno izmeren sorbent i 105 ml osnovnog rastvora u slučaju pentahlorbenzena, odnosno 35 ml osnovnog rastvora u slučaju lindana, je spajkovan metanolnim rastvorima pentahlorbenzena, odnosno lindana, i podvrgnut kontinualnom mešanju tokom 24 h da bi se uspostavila sorpciono-desorpciona ravnoteža. Nakon završenog uravnotežavanja, sadržaj sudova je ostavljen da stoji 4 h kako bi se sorbent istaložio, nakon čega su uzimani uzorci bistrog supernatanta od 1 ml za analizu pentahlorbenzena, odnosno lindana. Nakon toga je dodavan svež alikvot metanolnog rastvora pentahlorbenzena (5-25 μl), odnosno lindana (5-10 μl), a sudovi ponovo vraćani na 24-časovno mućkanje. Ovaj ciklus je ponovljen ukupno 8 puta kod sorpcije

pentahlorbenzena, odnosno 6 puta kod sorpcije lindana, što je na kraju rezultovalo sorpcionim izotermama pentahlorbenzena od ukupno 8 tačaka, odnosno lindana od 6 tačaka.



Slika 3.1. Šematski prikaz sorpcionog eksperimenta

Ukupna zapremina dodatog metanolnog rastvora pentahlorbenzena, odnosno lindana, na kraju sorpcionog eksperimenta bila je $< 0,1\%$, a poznato je da prisustvo metanola u ovim koncentracijama ne utiče na sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja (Weber i Huang, 1996). Odabrano vreme uravnotežavanja od 24 h zasnovano je na preliminarnom eksperimentu kinetike sorpcije pentahlorbenzena, odnosno lindana, za svaki odabrani tip sorbenta koji je izveden tokom 7 dana (168 h) (slika 1-1 u prilogu).

Pentahlorbenzen i lindan su analizirani, nakon tečno-tečne ekstrakcije vodenih rastvora heksanom, gasno-hromatografski sa detektorom sa zahvatom elektrona (GC/ECD; Agilent Technologies 6890 sa ^{63}Ni μECD) na DB-608 koloni (J&W Scientific). Efikasnost primenjene tečno-tečne ekstrakcije i gasno-hromatografske analize za pentahlorbenzen, za sedam merenja za vodeni rastvor koncentracije $100 \mu\text{g/l}$, nalazio se u opsegu od 97,1 do 102%, dajući relativnu standardnu devijaciju od 1,47%. Zbog toga nije vršena korekcija analitički određenih koncentracija pentahlorbenzena. Što se tiče lindana, efikasnost primenjene tečno-tečne ekstrakcije i gasno-hromatografske analize, za osam merenja za vodeni rastvor koncentracije $100 \mu\text{g/l}$, iznosila je 84,9% sa relativnom standardnom devijacijom od

3,32%. Zbog toga je vršena korekcija analitički određenih koncentracija lindana.

Da bi se odredila početna koncentracija pentahlorbenzena, odnosno lindana, za svaku tačku sorpcione izoterme i da bi se proverilo da li ima gubitaka sorbata usled drugih procesa osim sorpcije (isparavanje, adsorpcija na zidovima suda, razgradnja), dva kontrolna suda bez sorbenta su pripremljena i tretirana na isti način kao i uzorci. Početne koncentracije pentahlorbenzena i lindana određene na ovaj način su bile u opsegu od 96,4-103%, odnosno 82,5-85,2%, redom, u odnosu na izračunate vrednosti. S obzirom da su ove vrednosti u opsegu vrednosti za efikasnost tečno-tečne ekstrakcije i gasno-hromatografskog određivanja, može se zaključiti da gubitka pentahlorbenzena i lindana usled drugih procesa nije bilo.

3.3.2. Desorpcione izoterme

Desorpcija je urađena primenom klasične metode dekantovanja-dopunjavanja, nakon završenog sorpcionog eksperimenta, koja podrazumeva zamenu vodenog rastvora koji je u ravnoteži sa čvrstom fazom svežim osnovnim rastvorom, koji ne sadrži sorbat, nakon čega se sistem podvrgava novom uravnotežavanju, a procedura ponavlja nekoliko puta (*Huang i sar., 1998*). Procedura je bila sledeća: 60 ml supernatanta u eksperimentu sorpcije pentahlorbenzena, odnosno 20 ml u eksperimentu sorpcije lindana, zaostalog nakon završenog sorpcionog ciklusa je uklonjeno i ista zapremina svežeg osnovnog rastvora (0,01 mol/l CaCl_2 , 200 mg/l HgCl_2) je dodata. Faktori razblaženja su određeni merenjem mase sudova pre i posle dodatka sveže porcije osnovnog rastvora. Nakon razblaženja, sudovi su mučkani 24 h. Nakon završenog uravnotežavanja, sadržaj sudova je ostavljen da stoji 4 h kako bi se sorbent istaložio, nakon čega su uzimani uzorci bistrog supernatanta od 1 ml za analizu pentahlorbenzena, odnosno lindana. Gore navedena procedura je ponovljena još 7-9 puta u eksperimentu desorpcije pentahlorbenzena, odnosno 5 puta u eksperimentu desorpcije lindana, rezultujući desorpcionim izotermama pentahlorbenzena od 8-10 tačaka, odnosno lindana od 6 tačaka. Vreme uravnotežavanja od 24

časa je izabrano nakon što je ispitana kinetika desorpcije za sve ispitivane tipove sorbenata (huminske kiseline, humin) tokom 7 dana (168 h) (slika 1-2 u prilogu). Na osnovu dobijenih podataka zaključeno je da se ravnoteža uspostavlja nakon 24 h pa je ovo vreme korišćeno u svim eksperimentima desorpcije.

Izračunavanjem masenog balansa zasnovanog na ravnotežnim koncentracijama sorbata, masama uklonjenih rastvora supernatanta i dodatih porcija osnovnog rastvora, dobijeni su podaci o količini sorbata desorbovanog u svakom koraku desorpcije, odnosno dobijeni su podaci za konstruisanje desorpcionih izoterma.

3.3.3. Potencijalni izvori grešaka u eksperimentu sorpcije i desorpcije

Postoje tri vrste eksperimentalnih grešaka koje mogu rezultovati prividnom sorpciono-desorpcionom histerezom. Prva greška jeste kratko vreme kontakta koje ne rezultuje uspostavljanjem sorpciono-desorpcione ravnoteže; druga i možda najočiglednija jeste gubitak sorbata zbog sorpcije na komponentama reaktora ili usled isparavanja; i treća jesu „efekti čvrste faze“.

Nepostizanje ravnotežnih uslova može nastati u različitim fazama eksperimenta: (a) ravnoteža je postignuta tokom sorpcije, ali ne i tokom desorpcije, (b) ravnoteža je uspostavljena tokom desorpcije, ali ne i tokom sorpcije i (c) ravnoteža nije uspostavljena ni tokom sorpcije ni tokom desorpcije. Dobijeni rezultati ispitivanja kinetike sorpcije (slika 1-1 u prilogu) i desorpcije (slika 1-2 u prilogu) pokazuju da je prvi izvor greške eliminisan.

Druga vrsta greške se javlja ako dođe do gubitaka sorbata usled sorpcije na komponentama reaktora ili usled isparavanja ili razgradnje. Ovaj izvor greške je proveren pripremom dva kontrolna suda bez sorbenta koji su tretirani na isti način kao i uzorci. Kako je prethodno navedeno (poglavlje 3.3.1), koncentracije sorbata u kontrolnim uzorcima su bile u opsegu

vrednosti za efikasnost tečno-tečne ekstrakcije i gasno-hromatografskog određivanja, pa je zaključeno da gubitaka sorbata usled drugih procesa nije bilo.

Značajan izvor nesigurnosti tokom izvođenja eksperimenta predstavljalo je moguće rastvaranje organske materije sorbenata, pogotovo huminskih kiselina, pri datim uslovima izvođenja eksperimenta, što bi izazvalo tzv. „efekte čvrste faze“ koji bi doveli do povećanja rastvorljivosti sorbata. Da bi se utvrdilo da li se organska materija sorbenata rastvara pri datim uslovima izvođenja eksperimenta, urađeni su preliminarni UV-Vis spektroskopski eksperimenti u kojima je merena razlika u apsorpciji na četiri karakteristične talasne dužine (254 nm, 284 nm, 465 nm, 665 nm) između osnovnog rastvora i istog tog rastvora koji je sadržao huminske kiseline i humine u istoj količini kao i u sorpciono-desorpcionom eksperimentu, a koji je 8 dana mešan, a zatim podvrgnut 4-časovnom razdvajanju. Vrednost apsorpcije, kao i razlika u apsorpciji na izabranim talasnim dužinama između ovih rastvora, bila je na nivou šuma instrumenta, pokazujući da nije bilo značajnijeg rastvaranja organske materije sorbenata zbog efikasne flokulacije usled prisustva elektrolita (0,01 M CaCl₂) i niske vrednosti pH.

Dodatno, u desorpcionom eksperimentu je postojao još jedan potencijalni izvor greške usled mogućnosti gubitka sorbenta tokom odvajanja supernatanta nakon završene sorpcije. Stoga su, da bi se proverila ova eksperimentalna greška, nakon završenog eksperimenta desorpcije izmerene mase sorbenta nakon sušenja do konstantne mase. Razlike između početnih masa i izmerenih na kraju eksperimenta su bile u opsegu od 0,5-1,8%, što se može smatrati zanemarljivim. Minimalan gubitak sorbenta tokom dekantovanja pripisuje se efikasnoj flokulaciji usled prisustva elektrolita (0,01 M CaCl₂) i niske vrednosti pH.

3.3.4. Analiza podataka

Linearni (jednačina 2) i Freundlich-ov (jednačina 4) model su korišćeni za modelovanje podataka sorpcije i desorpcije. Oba modela su dobijena

fitovanjem pri 95% nivou poverenja. K_d je izračunat iz nagiba linearnog fita, dok su K_F i n dobijeni direktnim nelinearnim fitovanjem sorpcionih podataka. Statistička analiza je urađena koristeći „one-way” analizu varijanse (engleski *One-Way ANOVA*) pri 0,05 nivou poverenja. Ova vrsta analize je pogodna kada je potrebno uraditi test čiji rezultat pokazuje da li se srednje vrednosti dve ili više populacija statistički razlikuju ili ne.

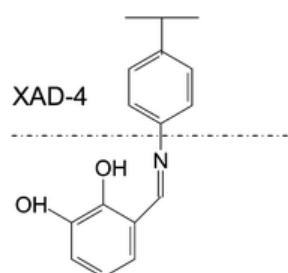
3.4. Desorpcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta u odsustvu i posredstvom XAD-4 smole

Kinetika desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja ispitana je za dva uzorka (uzorak ukupnog sedimenta i frakciju manju od 125 μm) za dva različita vremena kontakta (15 dana i 90 dana) posredstvom čvrstog adsorbenta, XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole, sa ciljem određivanja potencijala za korišćenje ove jednostavne i brze metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata. Za eksperiment desorpcije posredstvom XAD-4 smole izabrani su pentahlorbenzen i lindan, dok je treće jedinjenje, pentahloranilin, čiji će rezultati biti predstavljeni u ovom radu, rezultat abiotičke transformacije pentahloronitrobenzena do koje je došlo tokom perioda uravnotežavanja u uslovima izvođenja eksperimenta.

3.4.1. XAD-4 smola

XAD-4 smola se inače koristi za adsorpciju organskih jedinjenja relativno malih molekulskih masa iz polarnih rastvarača, kao što je voda. Struktura XAD-4 smole je prikazana na slici 3.2. To je hidrofobni polimer čiji kapacitet za adsorpciju organskih jedinjenja potiče iz makroretikularne strukture i prisustva pora, te izuzetno velikog površinskog kapaciteta i aromatične prirode njegove površine. Adsorpcija hidrofobnih organskih jedinjenja na smoli se vrši zahvaljujući uspostavljanju van der Waals-ovih interakcija. Zahvaljujući prisustvu pora, voda ili neki drugi rastvarač može veoma brzo penetrirati unutar pora. Oni hidrofobni organski molekuli koji imaju manji afinitet prema vodi (ili nekom drugom polarnom rastvaraču),

ostaće adsorbovani na hidrofobnoj površini adsorbenta, dok će hidrofilniji molekuli da se orijentišu ka vodenoj fazi koja ispunjava pore. Pravilnim izborom ekstrakcionog sredstva i tehnike, ekstrakcija sa smole se vrši veoma brzo, zahvaljujući brznoj difuziji kroz pore.



Slika 3.2. Struktura XAD-4 smole

XAD-4 smola je pripremljena za eksperiment desorpcije sukcesivnim šestočasovnim Soxhlet-ovim ekstrakcijama sa nekoliko rastvarača: vodom, metanolom, smešom heksan-aceton (1:1), metanolom i na kraju vodom. Prečišćavanje je rađeno kako bi se uklonili eventualno prisutni ostaci monomera koji mogu uticati na adsorpcione osobine smole.

3.4.2. Priprema sedimenta za eksperiment desorpcije

Uzorci ukupnog sedimenta i frakcije < 125 μm su pripremljeni za eksperiment desorpcije posredstvom XAD-4 smole mešanjem sedimenta i vodenog rastvora smeše odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja. U vodeni rastvor, koji je sadržao HgCl_2 u koncentraciji 300 mg/l, dodate su odgovarajuće zapremine metanolnih rastvora organskih jedinjenja, tako da je rezultujuća koncentracija jedinjenja u vodenom rastvoru iznosila 330, 300 i 40 $\mu\text{g/l}$, pentahlorbenzena, pentahlornitrobenzena i lindana, redom. 100 ml ovako pripremljenog vodenog rastvora smeše hidrofobnih organskih jedinjenja je dodato u prethodno pripremljenu suspenziju 40 g odgovarajućeg uzorka sedimenta i 200 ml vodenog rastvora HgCl_2 koncentracije 300 mg/l u erlenmajeru od 300 ml sa šlifovanim čepom, tako

da je zapremina vazduha iznad pripremljene suspenzije bila približno 10 ml. Time je minimiziran gubitak organskih jedinjenja usled isparavanja, a prisutna količina HgCl_2 od 2,25 mg/g sedimenta je trebala biti dovoljna da spreči mikrobiološku razgradnju hidrofobnih organskih jedinjenja tokom perioda uravnotežavanja (*Cornelissen i sar., 1997a*). Ovako pripremljeni uzorci sedimenta su ostavljeni da stoje u mraku tokom 15 i 90 dana, pri čemu je sadržaj erlenmajera tokom prvih nedelju dana podvrgnut svakodnevnom jednočasovnom mućkanju. Izračunate početne koncentracije u sedimentu su iznosile: 819 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za pentahlorbenzen, 750 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za pentahlornitrobenzen i 98,8 $\mu\text{g}/\text{kg}$ za lindan.

Nakon 15, odnosno 90 dana, uravnotežavanja, sediment je odvajan od supernatanta prvo uklanjanjem bistrog rastvora iznad taloga, a zatim je ostatak podvrgnut centrifugiranju na 3000g tokom 20 min. U svakom uzorku sedimenta, pre početka eksperimenta desorpcije, određivana je početna koncentracija organskih jedinjenja 24-časovnom ekstrakcijom smešom rastvarača heksan-aceton (1:1) i analizom heksanskog ekstrakta, nakon koncentrisanja uparavanjem u struji azota do 1 ml, na GC/ECD (Agilent Technologies 6890 sa ^{63}Ni μECD) na DB-608 koloni (J&W Scientific). U uzorcima sedimenta je određivan i sadržaj vlage (105 °C, do konstantne mase) kako bi se koncentracije organskih jedinjenja mogle izračunati na masu suve materije sedimenta.

Početna koncentracija pentahlorbenzena se kretala u opsegu od 720 – 741 $\mu\text{g}/\text{kg}$, a lindana od 95,1 – 116 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Međutim, pentahlornitrobenzen nije bilo moguće detektovati u uzorcima sedimenta. Zbog toga je uzorak ukupnog sedimenta nakon 15 dana uravnotežavanja analiziran na gasnom hromatografu (HP5890 Series II) sa masenim detektorom (HP5971), pri čemu je skeniran opseg m/z vrednosti od 35-500. U uzorku nije bio identifikovan pentahlornitrobenzen, ali je utvrđeno prisustvo pentahlornitroanilina. Na slici 1-3 (prilog) je prikazan hromatogram ukupnog sedimenta analiziran nakon 15 dana uravnotežavanja (gornja slika) i maseni spektar jedinjenja na retencionom vremenu 14,459 minuta (donja slika). Poređenjem masenog spektra jedinjenja na retencionom vremenu 14,459 minuta sa bibliotekom masenih spektara Wiley, utvrđeno je sa

verovatnoćom od 93% da je to jedinjenje 2,3,4,5,6-pentahloraminobenzen, odnosno pentahloranilin (slika 1-4 u prilogu). Dodatno, na slici 1-5 (prilog) su prikazani hromatogram ukupnog sedimenta i hromatogram iz koga je ekstrahovan m/z 265, na retencionom vremenu 14,459 minuta, koji je glavni jon za pentahloranilin. Dakle, svi ovi rezultati ukazuju na pretpostavku da je tokom uravnotežavanja („starenja“) sedimenta došlo do transformacije pentahloronitrobenzena u pentahloranilin koji predstavlja njegov glavni metabolit tokom abiotičke i biotičke transformacije u anoksičnim/anaerobnim uslovima.

Ova pretpostavka je podržana i podacima iz literature. Naime, nedavno su Tas i Pavlostathis (2005) proučavali abiotičke i biotičke transformacije pentahloronitrobenzena i zaključili su da i jedna i druga vrsta transformacija dovodi do reduktivne transformacije pentahloronitrobenzena do pentahloranilina kao prvog intermedijera. Biotransformacija je dalje tekla u pravcu sekvencijalne dehlorinacije pentahloranilina: pentahloranilin → 2,3,4,5- i 2,3,5,6-tetrahloranilin → 2,4,5- i 2,3,5-trihloranilin → 2,4-, 2,5- i 3,5-dihloranilin → 3- i 4-hloranilin. Međutim, u slučaju abiotičke transformacije, koja je ispitivana u prisustvu natrijum-azida (200 mg/l) kao inhibitora metanogeneze, došlo je do transformacije pentahloronitrobenzena do pentahloranilina, ali dalja dehlorinacija pentahloranilina nije uočena tokom 60-dnevnog eksperimenta. Do istog rezultata su došli i Klupinski i sar. (2004) koji nisu uočili dehlorinaciju pentahloranilina, nastalog kao rezultat abiotičke redukcije pentahloronitrobenzena, u prisustvu Fe(II). Tas i Pavlostathis (2005) su uočili da brzina abiotičke transformacije pentahloronitrobenzena u pentahloranilin zavisi od prisustva redukcionog agensa (naprimer sulfida, Fe(II)). U prisustvu 67 mg/l sulfida potpuna transformacija 0,09 μM pentahloronitrobenzena u pentahloranilin je završena tokom 5 dana. S obzirom na visok sadržaj sumpora u uzorku sedimenta jezera Ludaš (> 3%, vidi tabelu 4.3 u poglavlju 4.1.1, odnosno oko 60 mg u 2 g sedimenta korišćenog u eksperimentu), očekivano je da se transformacija odigrala u prvih nekoliko dana uravnotežavanja.

Pored pentahloranilina, u uzorku ukupnog sedimenta nisu identifikovani pentahloronitrobenzen niti bilo koji od mogućih proizvoda dehlorinacije.

Dobijeni rezultati, dakle, ukazuju da je najverovatnije došlo do redukcije nitro-grupe pentahloronitrobenzena u anoksičnim uslovima u kojima je vršeno uravnotežavanje, a da zbog dodatka HgCl_2 i postojanja abiotičkih uslova nije došlo do dalje dehlorinacije pentahloranilina. Isti rezultati su dobijeni za sve ispitivane uzorke, ukupni sediment i frakciju manju od 125 μm za oba vremena uravnotežavanja (15 dana i 90 dana).

Pentahloronitrobenzen se inače u standardnoj gasnohromatografskoj analizi organohlorinih pesticida koristi kao interni standard, što znači da pokazuje stabilnost, čime je isključena mogućnost da je došlo do njegovog raspadanja pre dodatka u sediment.

Zbog nedostupnosti komercijalnog standarda pentahloranilina, nije bilo moguće izvršiti njegovu kvantitaciju u ispitivanim uzorcima, ali su praćene promene njegove koncentracije određivanjem površina pikova u hromatogramu. Podaci su iskorišćeni da bi se utvrdio uticaj reaktivne amino grupe u sorpciji na organskoj materiji sedimenta. Pentahloranilin ima nižu rastvorljivost u vodi (0,25 mg/l na 25 °C) i veću tendenciju prema organskoj materiji geosorbenata ($\log K_{OW} = 5,08$) u poređenju sa pentahloronitrobenzenom (rastvorljivost u vodi 0,44 mg/l na 25 °C i $\log K_{OW} = 4,64$). Pentahloranilin ima istu akutnu toksičnost kao i pentahloronitrobenzen, ali zbog jače tendencije prema organskoj materiji sedimenta ima viši biokoncentracioni faktor (1000) u poređenju sa pentahloronitrobenzenom (750), pa je očekivano da se bioakumulira u lancu ishrane.

3.4.3. Eksperiment desorpcije posredstvom XAD-4 smole

Za eksperiment desorpcije posredstvom XAD-4 smole, u erlenmajere je odmeravano po 4 g spajkovanog vlažnog sedimenta, 100 ml rastvora HgCl_2 koncentracije 300 mg/l, da bi se sprečila mikrobiološka razgradnja organskih jedinjenja tokom eksperimenta, i 2 g XAD-4 smole prethodno pripremljene za eksperiment (poglavlje 3.4.1). Ovako pripremljene probe su stavljane na mućkanje. Nakon isteka odgovarajućeg vremena (nakon 2, 4, 6,

8, 12, 24, 48, 96 i 144 h) smola je odvajana centrifugiranjem celokupnog sadržaja erlenmajera. Da bi se olakšalo odvajanje smole, u uzorke je pre centrifugiranja dodavano po 0,8 g K_2CO_3 kako bi se povećala gustina vodene faze i smola isplivala na površinu. Smola je zatim izdvojena filtriranjem supernatanta preko filter hartije na Büchner-ovom levku, a zatim prenošena u levak za odvajanje od 100 ml gde je ekstrahovana 3 puta sa po 15 ml dietil-etra. Sediment je, nakon odvajanje smole, podvrgavan određivanju rezidualne koncentracije organskih jedinjenja, 24-časovnom ekstrakcijom sa smešom heksan/acetone (1/1). Povremeno je analiziran supernatant, nakon odvajanja smole, tečno-tečnom ekstrakcijom sa heksanom, da bi se proverilo da li u vodenoj fazi nakon završene desorpcije zaostaje nešto organskih jedinjenja. Nakon koncentrisanja uparavanjem do 1 ml, etarski i heksanski ekstrakti su analizirani na GC/ECD (Agilent Technologies GC6890N sa μ ECD) na DB-608 koloni (25 m, I.D. 0,25 mm, debljina filma 0,25 μ m).

3.4.4. Eksperiment desorpcije u odsustvu XAD-4 smole

Uporedo sa gore opisanim eksperimentom postavljen je i eksperiment desorpcije na isti način, ali bez dodatka smole. U istim vremenskim intervalima kada je odvajana smola (2, 4, 6, 8, 12, 24, 48, 96 i 144 h), odvajan je supernatant centrifugiranjem i zamenjivan ekvivalentnom zapreminom svežeg osnovnog rastvora koji je sadržao 300 mg/l $HgCl_2$. Supernatant je nakon odvajanja analiziran na sadržaj odabranih organskih jedinjenja tečno-tečnom ekstrakcijom dva puta sa 20 ml metilen-hlorida. Metilen-hloridni ekstrakti su uparavani do suva u struji azota, rekonstituisani u heksanu i analizirani na GC/ECD.

3.4.5. Kontrolni uzorci u eksperimentu desorpcije posredstvom XAD-4 smole

Kao slepe probe ekperimenta desorpcije urađene su ekstrakcije sedimenta jezera Ludaš i smole nakon prečišćavanja, na isti način na koji su rađeni

uzorci. U slepim probama sedimenta i smole nisu detektovana određivana organska jedinjenja, pentahlorbenzen, lindan i pentahloranilin.

Kapacitet smole je proveren ekstrakcijom 100 ml destilovane vode koja je sadržala oko 52 µg/l pentahlorbenzena sa 2 g i 4 g smole. Nakon 90 minuta mućkanja, smola je odvojena ceđenjem preko filter-hartije na Büchner-ovom levku, a voda je analizirana tečno-tečnom ekstrakcijom heksanom. Heksanski ekstrakti su uparavani u struji azota do 1 ml i analizirani na GC/ECD. U uzorcima vode, koncentracija zaostalog pentahlorbenzena je bila 120±21 ng/l (0,23±0,04%) početne koncentracije kada su korišćena 2 g smole, a 83±5,2 ng/l (0,16±0,01%) kada su korišćena 4 g smole. Stoga je zaključeno da su 2 g smole dovoljna za ekstrakciju 52,0 µg/l pentahlorbenzena iz 100 ml uzorka, što je ekvivalentno ukupnoj količini od 5,2 µg organskih jedinjenja. Inače, ukupna količina dodatih jedinjenja u sedimentu je iznosila oko 3,3 µg. Da bi se potvrdio prethodni zaključak, eksperiment je ponovljen na isti način sa 2 g smole ekstrakcijom 100 ml vode koja je sadržavala 104 µg/l pentahlorbenzena, što je ekvivalentno ukupnoj količini od 10,4 µg organskih jedinjenja. U uzorcima vode, koncentracija zaostalog pentahlorbenzena je bila 150±42 ng/l (0,14±0,04%) početne koncentracije čime je potvrđen prethodno donet zaključak da su 2 g smole dovoljna da posluže kao rezervoar desorbovanih organskih jedinjenja pri datim uslovima eksperimenta desorpcije.

Efikasnost ekstrakcije odabranih organskih jedinjenja sa smole je određena tako što je urađena ekstrakcija 100 ml destilovane vode koja je sadržala oko 3 µg/l pentahlorbenzena i pentahlornitrobenzena, pojedinačno, te oko 0,75 µg/l lindana, sa 2 g smole. Nakon 90 minuta mućkanja, smola je odvojena ceđenjem preko filter-hartije na Büchner-ovom levku i ekstrahovana dietil-etrom. Analizirana je i voda nakon odvajanja smole tečno-tečnom ekstrakcijom sa heksanom. Etarski i heksanski ekstrakti su uparavani u struji azota do 1 ml i analizirani na GC/ECD. Efikasnost ekstrakcije sa smole je iznosila 91,2±2,3% za pentahlorbenzen, 96,5±1,8% za lindan i 93,4±1,9% za pentahlornitrobenzen. Pri obradi rezultata pretpostavljeno je da je efikasnost ekstrakcije pentahloranilina slična efikasnosti ekstrakcije pentahlornitrobenzena na osnovu bliskih vrednosti

K_{OW} . U uzorcima vode, koncentracija zaostalih odabranih organskih jedinjenja je bila $< 0,2\%$ njihove početne koncentracije.

Efikasnost ekstrakcije odabranih organskih jedinjenja sa sedimenta je određena ekstrakcijom spajkovanog uzorka sedimenta u kojem su koncentracije organskih jedinjenja bile sledeće: $819 \mu\text{g/kg}$ za pentahlorbenzen, $750 \mu\text{g/kg}$ za pentahlornitrobenzen i $98,8 \mu\text{g/kg}$ za lindan. Uzorak sedimenta je ekstrahovan smešom aceton-heksan (1:1) pri istim uslovima pri kojima su rađeni uzorci. Heksanski ekstrakt je koncentrisan uparavanjem u struji azota do 1 ml i analiziran na GC/ECD. Efikasnost ekstrakcije sa sedimenta je iznosila $89,0 \pm 1,48\%$ za pentahlorbenzen, a $103 \pm 11,2\%$ za lindan. Budući da je pentahlornitrobenzen u uslovima izvođenja eksperimenta podlegao brznoj abiotičkoj redukciji do pentahloranilina nije bilo moguće izračunati efikasnost ekstrakcije. Pri obradi rezultata pretpostavljeno je da je efikasnost ekstrakcije pentahloranilina slična efikasnosti ekstrakcije pentahlorbenzena.

3.4.6. Analiza podataka

Konstante brzina brze i spore faze desorpcije (k_{brzi} i k_{spori} , redom), kao i ideo organskih jedinjenja u brzo- i sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu organske materije sedimenta u početnom trenutku (F_{brzi} i $F_{spori+veoma\ spori}$, redom), za desorpciju u odsustvu i posredstvom XAD-4 smole, dobijeni su nelinearnim fitovanjem prema dvočlanom modelu (jednačina 10 u poglavlju 2.4.5.2.).

Podaci za konstruisanje kriva desorpcije ($S_t/S_0 - t$) u odsustvu XAD-4 smole dobijeni su računski, kumulativnim sabiranjem količine organskih jedinjenja desorbovanih u određenim vremenskim intervalima i oduzimanjem od početne koncentracije jedinjenja u sedimentu. Podaci za konstruisanje kriva desorpcije posredstvom XAD-4 smole, dobijeni su direktnim određivanjem koncentracije organskih jedinjenja u sedimentu koja su zaostala nakon određenog vremena desorpcije.

3.5. Spektroskopska istraživanja interakcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja i N-metilformamida

Cilj spektroskopskih istraživanja bio je ispitivanje potencijala za formiranje specifičnih interakcija između odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja, pentahlorbenzena i lindana, i N-metilformamida kao modela fragmenta prirodnih organskih materija sa elektron-akceptorskim osobinama.

Pripremljen je rastvor N-metilformamida u ugljentetrahloridu koncentracije manje od 0,003 mol/l da bi se sprečila samoasocijacija, dok je koncentracija lindana i pentahlorbenzena varirala u opsegu od 0,5 mol/l do 2 mol/l. FTIR spektri su snimljeni na sobnoj temperaturi (25 °C) u kiveti od 1 cm pri rezoluciji od 1 cm⁻¹.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Karakterizacija sedimenta i izolovanih huminskih supstanci

4.1.1. Karakterizacija sedimenta jezera Ludaš

Površinski sediment ludaškog jezera koji je osušen na vazduhu, homogenizovan i prosejan kroz sito veličine pora 1 mm, podvrgnut je ispitivanju mehaničkog sastava primenom pipet metode. Rezultati ispitivanja mehaničkog sastava su dati u tabeli 4.1. Sediment se, prema teksturi, ubraja u krupnopeskovitu ilovaču, sa značajnim udelom peska, krupnog i sitnog, od 68,24%. Sadržaj frakcije < 2 μm iznosi 5,12% suve mase sedimenta, a fina frakcija sedimenta (prah) čini 26,64% suve mase sedimenta.

Tabela 4.1. Mehanički sastav sedimenta iz jezera Ludaš

Krupan pesak (%)	Sitan pesak (%)	Prah (%)	Glina (%)	Teksturna klasa (prema Tommerup-u)
2-0,2 mm	0,2-0,02 mm	0,02-0,002 mm	< 0,002 mm	
47,20	21,04	26,64	5,12	krupnopeskovita ilovača

U tabeli 4.2. dati su rezultati za elementarni sastav, sadržaj pepela i sadržaj organske materije za uzorak ukupnog sedimenta i frakcije < 125 μm . Ukupni sediment i frakcija < 125 μm su korišćeni u eksperimentu desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja posredstvom XAD-4 smole, dok je ukupni sediment povrgnut izolaciji huminskih kiselina i humina primenom sekvencijalne ekstrakcije. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da nema značajnih razlika u sadržaju organske materije dva

uzorka, a može se uočiti da sadržaj organske materije približno odgovara udelu fine frakcije sedimenta (0,02-0,002 mm), pa se pretpostavlja da je organska materija, koja predstavlja najznačajniju frakciju u sorpciji organskih jedinjenja, pretežno smeštena u ovoj frakciji sedimenta. Na osnovu rezultata elementarnog sastava, može se uočiti da su uzorci bogati organskim ugljenikom, pri čemu frakcija < 125 μ m sadrži više organskog ugljenika, kao i vodonika i azota, dok je sadržaj sumpora približno isti u oba uzorka.

Tabela 4.2. Elementarni sastav, sadržaj pepela i sadržaj organske materije ukupnog sedimenta i frakcije < 125 μ m

Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Pepeo (%)	Organska materija (%)
Ukupni sediment	11,4	1,77	0,89	1,83	84,1	70,2	29,8
Frakcija < 125 μ m	19,2	2,43	1,54	1,66	75,2	71,2	28,8

4.1.2. Karakterizacija izolovanih huminskih kiselina i humina

4.1.2.1. Rezultati elementarne analize

Podaci elementarnog sastava sekvencijalno ekstrahovanih huminskih kiselina i dva humina, iz uzorka ukupnog sedimenta, dati su u tabeli 4.3. Rezultati pokazuju da se sadržaj ugljenika za frakcije huminskih kiselina kretao od 47,9% do 56,2%, sadržaj vodonika od 6,44% do 8,31%, sadržaj azota od 5,24% do 6,18%, a sadržaj sumpora od 2,38% do 3,44%. Za uzorak humina sa većim sadržajem organskog ugljenika, HOHu, sadržaj ugljenika, vodonika, azota i sumpora je iznosio 54,0%, 8,46%, 4,79% i 6,03%, redom, a za uzorak humina sa nižim sadržajem organskog ugljenika, LOHu, 23,6%, 9,38%, 1,47% i 4,69%, redom.

Uopšteno, huminske kiseline izolovane iz jezera Ludaš imaju umeren sadržaj organskog ugljenika (sa srednjom vrednošću od 52,8%) i bogate su

vodonikom (sa srednjom vrednošću od 7,51%), azotom (sa srednjom vrednošću od 5,64%) i sumporom (sa srednjom vrednošću od 2,84%) (*Schwarzenbach i sar., 2003*), što je karakteristično za anaerobne sedimente. Visok sadržaj vodonika i azota proučavanih huminskih supstanci mogao bi se objasniti time da organska materija u površinskom sloju sedimenta nije u potpunosti humifikovana, pa je očuvala u svojoj strukturi značajne količine izvornog materijala koji je sadržavao proteine, lipide i ugljene hidrate pretežno alifatičnog karaktera i sa visokim sadržajem azota (*Rice i Maccarthy, 1991*). Sve frakcije huminskih kiselina i dve frakcije humina sadrže i značajnu količinu sumpora čiji bi izvor, kao i u slučaju azota, mogao biti proteinski.

Tabela 4.3. Elementarni sastav, sadržaj pepela i sadržaj organske materije huminskih kiselina (HA) i humina (HOHu i LOHu) izolovanih iz jezera Ludaš (vrednosti su preračunate na suhu masu organske materije)

Uzorak	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Pepeo (%)	Organska materija (%)
HA1 ^b	52,3	6,44	5,89	3,07	32,3	15,0	85,0
HA2	53,5	7,22	5,76	3,44	30,1	13,5	86,5
HA3	52,6	6,71	5,66	3,02	32,1	16,2	83,8
HA4	51,1	7,21	5,76	2,85	33,1	18,2	81,8
HA5	55,1	7,67	6,18	2,82	28,2	22,9	77,1
HA6	52,8	7,21	5,54	2,38	32,1	27,3	72,7
HA7	47,9	6,94	5,24	2,45	37,5	25,5	74,5
HA8	51,4	7,10	5,60	2,56	33,3	28,5	71,5
HA9	55,3	7,93	5,37	2,87	28,5	18,3	81,7
HA10	56,2	8,31	5,41	2,94	27,1	14,4	85,6
HOHu	54,0	8,46	4,79	6,03	26,7	65,4	34,6
LOHu	23,6	9,38	1,47	4,69	60,9	92,5	7,50

^b Broj označava redni broj sekvencijalne ekstrakcije

Sadržaj pepela se kretao od 13,5% do 28,5% kod huminskih kiselina, dok je kod humina bio očekivano viši – HOHu je sadržao 65,4%, a LOHu 92,5%. Visok sadržaj pepela, koji potiče od mineralne frakcije, posledica je primenjene blage metode prečišćavanja izolovanih huminskih kiselina. Razlog za primenjenu blagu metodu prečišćavanja, koja je rezultovala višim sadržajem pepela u uzorcima izolovanih huminskih kiselina i humina, jesu rezultati dva nedavno objavljena rada u kojima je za prečišćavanje korišćen HF/HCl tretman i dijaliza. Naime, Jeong i Werth (2005) su pokazali da je linearnost sorpcionih izoterma trihloretena na huminskoj kiselini, nakon HF/HCl tretmana huminskih kiselina, porasla sa 0,85 na 0,94. Oni su pretpostavili da primenjeni HF/HCl tretman može izazvati promene na površini huminskih kiselina. S druge strane, Alberts i Takács (1999) su pokazali da dijaliza utiče na smanjenje sadržaja azota zbog gubitka finijih čestica organske materije bogatih azotom.

Atomski odnosi (H/C, N/C, S/C i (N+O)/C) huminskih kiselina i humina dati su u tabeli 4.4. Prosečne vrednosti H/C, N/C, O/C i (N+O)/C za frakcije huminskih kiselina su: 1,69; 0,09; 0,45 i 0,54, redom. Za LOHu, odgovarajuće H/C, N/C, O/C i (N+O)/C vrednosti su: 4,74; 0,05; 1,94 i 1,99, a za HOHu 1,87; 0,08; 0,37 i 0,45, redom.

Promene u H/C atomskom odnosu izolovanih huminskih kiselina i humina, ukazuju na promenu stepena aromatičnosti (Kukkonen i Oikari, 1991; Thomsen, et i sar., 2002) u različitim frakcijama huminskih kiselina i humina. Teorijski, H/C atomski odnos se kreće od vrednosti 1 za potpuno aromatičnu strukturu do vrednosti 2 za potpuno alifatičnu strukturu. U slučaju izolovanih huminskih kiselina, atomski odnos H/C ima rastući trend od HA1 (1,47) do HA10 (1,76). Uzorak humina sa većim sadržajem organskog ugljenika, HOHu, takođe pokazuje visok stepen alifatičnosti sa vrednošću H/C atomskog odnosa 1,87, dok ovaj isti atomski odnos ima ekstremnu visoku vrednost od 4,74 kod uzorka humina sa niskim sadržajem organskog ugljenika, LOHu. Ova devijacija za H/C atomski odnos kod uzorka LOHu se može objasniti visokim sadržajem pepela (92,5%). Naime, visok sadržaj pepela, koji potiče od mineralne frakcije, mogao je prouzrokovati jaku adsorpciju vode ili hidroksilnih grupa na površini

minerala. Ovaj efekat, u kombinaciji sa relativno niskim sadržajem ugljenika je više izražen nego kod uzoraka koji su bogati organskim ugljenikom, pa je rezultovao visokom vrednošću za H/C atomski odnos. Podaci elementarnog sastava ukazuju na to da su huminske kiseline i humini koji su ekstrahovani u kasnijim fazama sekvencijalne ekstrakcije više alifatični, što je u saglasnosti sa spektroskopskim podacima koji su dati u nastavku. Ako uporedimo dobijene rezultate sa literaturom (*Kang i Xing, 2005; Schwarzenbach i sar., 2003*), zaključujemo da je odnos H/C huminskih kiselina nešto viši (srednja vrednost H/C atomskog odnosa izolovanih huminskih kiselina iznosila je 1,20), što je posledica višeg sadržaja H, a nižeg sadržaja C u odnosu na prosečne literaturne vrednosti, dok je odnos (N+O)/C u opsegu vrednosti nađenih u literaturi.

Tabela 4.4. Atomski odnosi (H/C, N/C, O/C i (N+O)/C) (vrednosti su preračunate na suhu masu organske materije)

Uzorak	H/C	N/C	O/C	(N+O)/C
HA1	1,47	0,10	0,46	0,56
HA2	1,61	0,09	0,42	0,51
HA3	1,52	0,09	0,46	0,55
HA4	1,68	0,10	0,49	0,58
HA5	1,66	0,10	0,38	0,47
HA6	1,63	0,09	0,46	0,54
HA7	1,73	0,09	0,59	0,68
HA8	1,65	0,09	0,49	0,57
HA9	1,71	0,08	0,39	0,47
HA10	1,76	0,08	0,36	0,45
HOHu	1,87	0,08	0,37	0,45
LOHu	4,74	0,05	1,94	1,99

Odnos (N+O)/C se naziva indeksom polarnosti (*Rutherford i sar., 1992*) i govori o polarnosti huminskih supstanci. Vrednosti odnosa (N+O)/C se kreću od 0,45 do 0,68 kod huminskih kiselina, dok kod HOHu ova vrednost

iznosi 0,45, a kod LOHu 1,99. Atomski odnos N/C se kreće od 0,08 do 0,10 kod huminskih kiselina, a kod HOHu i LOHu ovaj odnos iznosi 0,08 i 0,05, redom. Atomski odnos S/C iznosi 0,02 kod huminskih kiselina, a kod HOHu i LOHu vrednost ovog odnosa je 0,04 i 0,07, redom. Visoke vrednosti S/C i N/C ukazuju na visok sadržaj sumpora i azota.

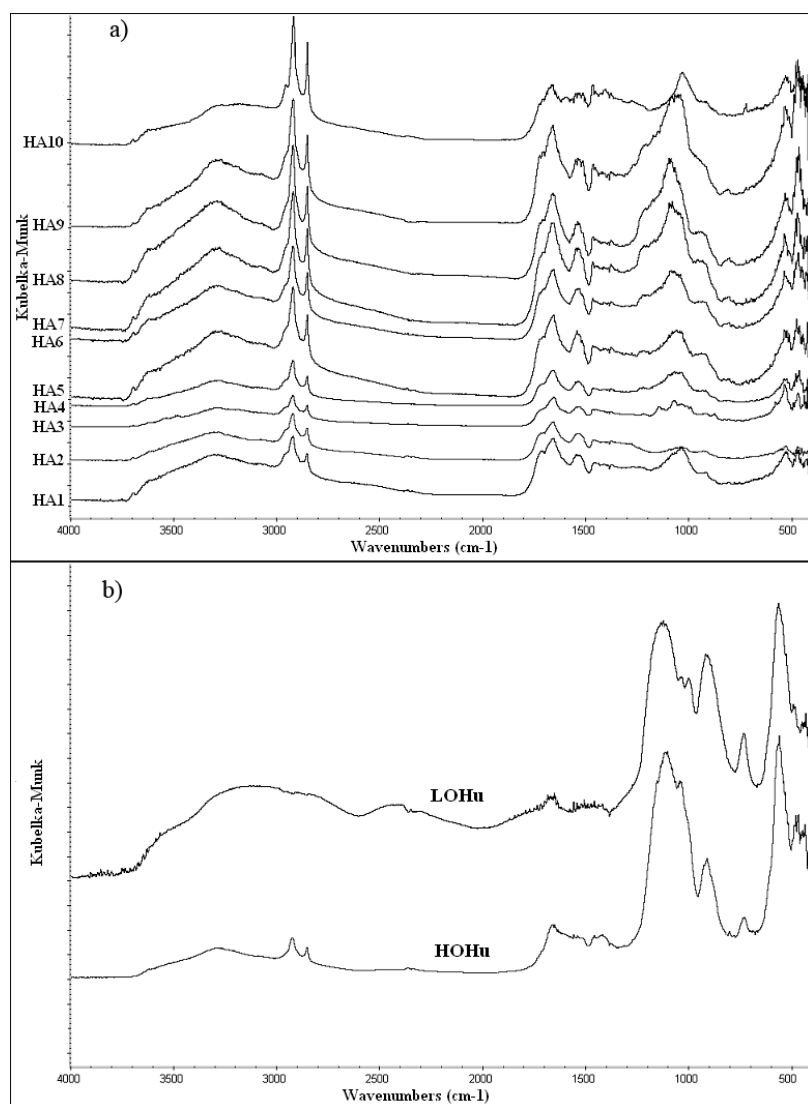
Fizičke i hemijske osobine humina su manje razjašnjene u poređenju sa huminskim- i fulvo-kiselinskim frakcijama huminskih supstanci, zbog toga što se humini ne mogu rastvoriti ni u bazi ni u kiselini, pa su dostupne instrumentalne tehnike za njihovu karakterizaciju ograničene. Pretpostavlja se da humin može sadržavati neizmenjen ili transformisani lignin, polisaharide i „crni ugljenik“ (*Rice i MacCarthy, 1990*). Humin je takođe bio razmatran i kao prekursor kerogena i makromolekula sa većim molekulskim masama od molekulskih masa huminskih kiselina.

4.1.2.2. Rezultati infracrvene spektroskopije sa Fourier-ovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) je široko primenjivana za karakterizaciju huminskih supstanci (*Lumsdon i Fraser, 2005; Senesi i sar., 2003*) uprkos činjenici da u strukturi huminskih supstanci svaki tip funkcionalne grupe postoji u mnoštvu različitih hemijskih sredina i daje infracrveni spektar sa preklapajućim širokim trakama. Međutim, razlike u relativnim intenzitetima specifičnih apsorpcionih traka različitih uzoraka huminskih kiselina i humina mogu biti iskorišćene za utvrđivanje razlika u njihovim strukturama.

FTIR spektar izolovanih huminskih kiselina (slika 4.1a) i humina (slika 4.1b) ima tipične osobine huminskih supstanci. Široka traka u opsegu od 3299-3268 cm^{-1} može biti pripisana O-H i N-H valencionim vibracijama. Dve trake na oko 2920 cm^{-1} i 2852 cm^{-1} su pripisane asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama metilenskih grupa (-CH₂-) karakterističnim za alifatične i ciklične (bez napona) ugljovodonike. Kasnije ekstrahovane huminske kiseline pokazuju veće intenzitete ovih traka, dajući

maksimum u spektru HA10, ukazujući na postepen rast sadržaja alifatičnog ugljenika sa porastom broja ekstrakcija.



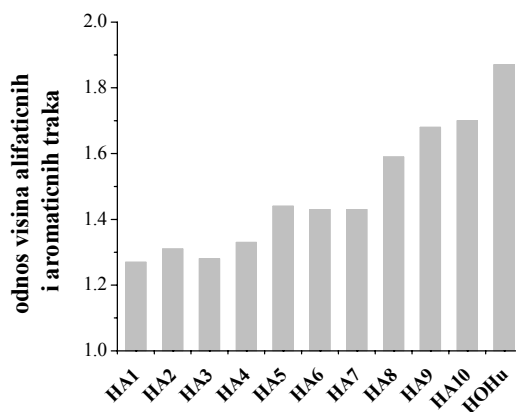
Slika 4.1. FTIR spektar huminskih kiselina (a) i humina (b)

Apsorpciona traka valencione vibracije karbonilne grupe (C=O) COOH, ketona ili aldehida (oko 1720 cm^{-1}) je slaba i pojavljuje se kao „rame“ u skoro svim spektrima kasnije ekstrahovanih huminskih kiselina, dok je u spektrima HA1-HA4 nešto izraženija. Ovi podaci ukazuju na to da ranije ekstrahovane huminske kiseline imaju veću polarnost u odnosu na kasnije ekstrahovane frakcije. Za izolovane uzorke huminskih kiselina, druga traka na oko 1660 cm^{-1} ima veći značaj. Traka u ovom opsegu spektra ($1660 - 1652\text{ cm}^{-1}$) ima nekoliko asignacija uključujući aromatičnu C=C valencionu vibraciju, C=O valencionu vibraciju amida I, C=N valencionu vibraciju, asimetričnu vibraciju COO^- , C=O valencionu vibraciju u CHO u hinonima ili u konjugaciji sa alkenima. Snažno prisustvo amidnih grupa potvrđuje proteinsku prirodu azota (Zang i sar., 2000). Ovo zapažanje se slaže sa nalazima nekih autora da se povezivanje fragmenta huminskih supstanci u oligomere vrši formiranjem amidnih veza (Sein i sar., 1999), pa su dobijeni rezultati u skladu sa visokim sadržajem azota u uzorcima huminskih kiselina izolovanim iz jezera Ludaš. Traka na 1540 cm^{-1} odgovara skeletnim vibracijama orto-supstituisanih aromatičnih jedinjenja (Kang i Xing, 2005). Traka u opsegu od 1465 cm^{-1} do 1452 cm^{-1} može biti asignirana kao deformaciona vibracija alifatične C-H, fenolne O-H i simetrična valencionna vibracija COO^- .

Deformaciona vibracija C-H veze takođe daje traku na $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$, koja je veoma karakteristična i dokazuje prisustvo $-\text{CH}_3$ grupe. Traka na oko 1080 cm^{-1} identifikuje C-O valencione vibracije C=O i C-O grupa, uključujući polisaharide i Si-O silikatne nečistoće. Ova traka je izuzetno intenzivna u spektru HOHu i LOHu verovatno zbog visokog sadržaja pepela u ovim uzorcima (65,4% i 92,5%, redom). Infracrveni spektar LOHu karakterisan je jakim apsorpcijom u ovom delu, ali je siromašan u drugim apsorpcionim trakama i kao posledica toga, podaci koji se mogu dobiti iz FTIR spektra za ovaj uzorak su ograničeni.

U interpretaciji FTIR spektara su korišćeni odnosi visina traka, da bi se dobili podaci o udelu aromatičnih i alifatičnih struktura u izolovanim huminskim supstancama. Slika 4.2 pokazuje odnos sume visina traka pripisanih alifatičnim strukturama ($2930, 2850, 1450$ i 1375 cm^{-1}) i sume

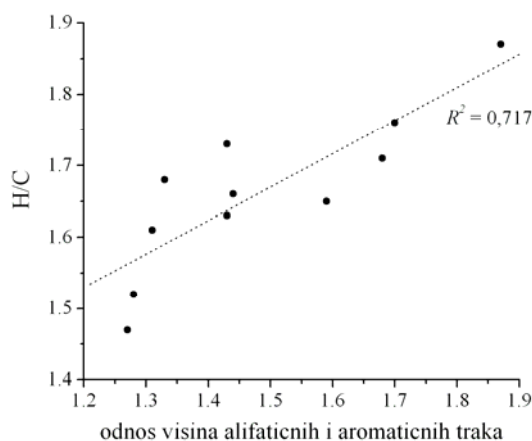
visina traka pripisanih aromatičnim strukturama (1660 i 1540 cm^{-1}) za sve frakcije huminskih kiselina i humina sa visokim sadržajem ugljenika, HOHu.



Slika 4.2. Odnosi visina alifatičnih i aromatičnih traka za uzorke huminskih kiselina i HOHu

Ovaj odnos ukazuje na porast alifatičnosti sa porastom rednog broja ekstrakcije. Odnos raste od 1,27 za HA1 do 1,70 za HA10. Za HOHu ovaj odnos je 1,87 i ukazuje na značajan udeo alifatičnih struktura. Hidrofobnost alifatičnih metilenskih nizova uslovljava slabiju rastvorljivost kasnije ekstrahovanih huminskih kiselina u vodenim rastvorima, što jeste u skladu sa zapažanjem da kasnije ekstrahovane frakcije huminskih kiselina i humina imaju povišen sadržaj alifatičnog ugljenika u odnosu na ranije ekstrahovane frakcije huminskih kiselina.

Pretpostavka da kasnije ekstrahovane huminske kiseline imaju rastući alifatični karakter je mnogo bolje podržana sa strane FTIR spektroskopske analize u poređenju sa podacima dobijenim iz elementarne analize. FTIR i podaci elementarne analize za sve frakcije huminskih kiselina i HOHu umereno dobro koreliraju ($R^2 = 0,717$) (slika 4.3). LOHu je isključen iz ove analize, zbog njegove neuobičajene visoke vrednosti H/C atomskog odnosa i ograničenih podataka iz njegovog FTIR spektra.



Slika 4.3. Korelacija atomskog H/C odnosa i odnosa visina alifatičnih i aromatičnih traka izolovanih huminskih kiselina i HOHu

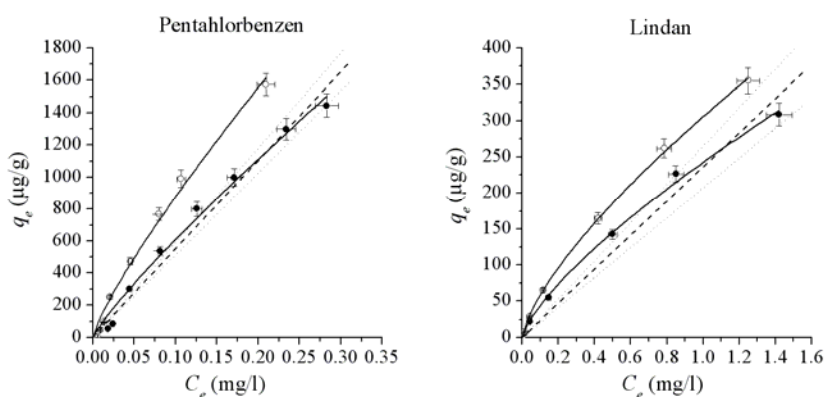
4.2. Sorpcija i desorpcija pentahlorbenzena i lindana na sedimentu i izolovanim huminskim supstancama

Za izvođenje eksperimenta sorpcije i desorpcije pentahlorbenzena i lindana izabrane su po četiri frakcije huminskih kiselina i obe frakcije humina, kao i ukupan sediment. Sorpcija i desorpcija pentahlorbenzena urađena je na sledećim frakcijama huminskih kiselina: HA1, HA4, HA7 i HA10, dok je sorpcija i desorpcija lindana urađena na HA1, HA3, HA6 i HA9. Rezultati elementarne i spektroskopske analize su pokazali da se izabrani sorbenti hemijski i strukturno dovoljno razlikuju, da se mogu očekivati merljive razlike u sorpcionom ponašanju. Cilj istraživanja sorpcije i desorpcije je bio pronaći vezu između strukturnih karakteristika izolovanih huminskih kiselina i humina i sorpcionih i desorpcionih parametara, i dati doprinos boljem razumevanju mehanizma vezivanja hidrofobnih organskih jedinjenja na prirodnoj organskoj materiji geosorbenata. Proučavanje sorpcije/desorpcije odabranih organskih jedinjenja na sekvencijalno ekstrahovanim huminskim kiselinama i huminima iz jednog uzorka, u ovom radu, imalo je za cilj izvođenje jednoznačnijih zaključaka o značaju pojedinih konstituenata prirodnih organskih materija u sorpciji organskih

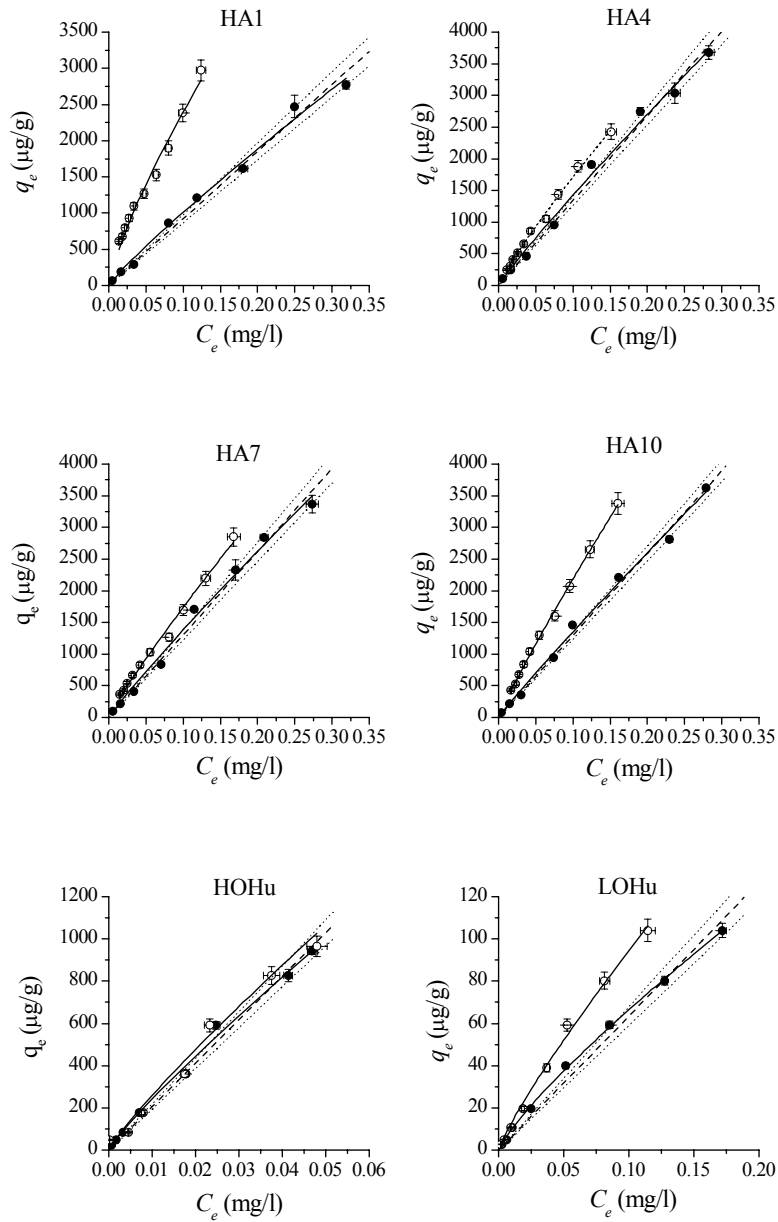
polutanata, koji je najznačajniji proces koji određuje njihovu (bio)dostupnost.

4.2.1. Evaluacija linearnog i Freundlich-ovog modela za modelovanje podataka sorpcionih i desorpcionih izoterma

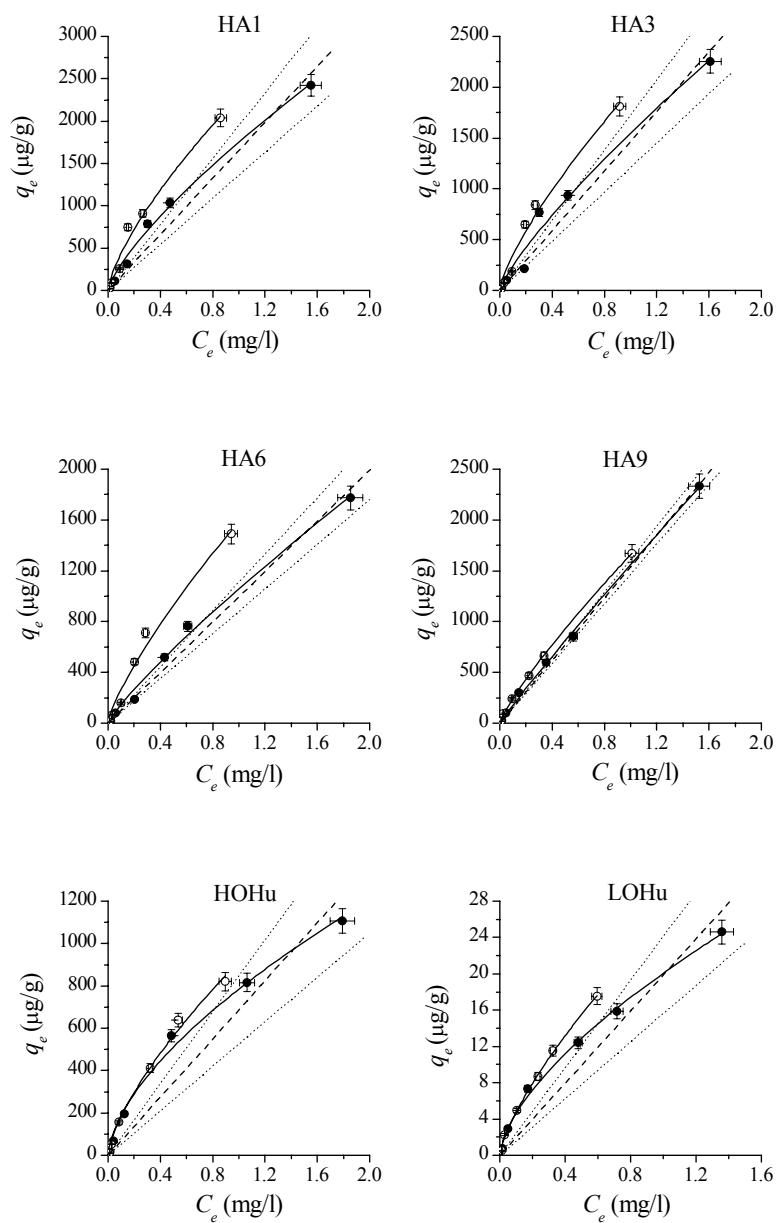
Sorpcione i desorpcione izoterme pentahlorbenzena i lindana su prikazane na slikama 4.4 - 4.6. U cilju odabira modela koji će bolje opisivati sorpciju pentahlorbenzena i lindana, za modelovanje eksperimentalnih podataka korišćena su oba modela – linearni model ravnotežne raspodele i nelinearni Freundlich-ov model (jednačine (2) i (4) u poglavlju 2.4). Na slikama su predstavljene srednje vrednosti dva određivanja za svaku tačku sorpcione i desorpcione izoterme, a granice greške predstavljaju standardnu devijaciju. Punim linijama je predstavljen najbolji nelinearni fit prema Freundlich-ovom modelu, dok je isprekidanim linijama predstavljen najbolji linearni fit sa odgovarajućim 95%-tnim nivoom poverenja (tačkaste linije). Dobijeni parametri sorpcije i desorpcije prema linearnom i Freundlich-ovom modelu su dati u tabelama 4.5 i 4.6. Vrednosti za sorpcione parametre koje su date u tabelama 4.5 i 4.6 predstavljaju srednju vrednost dva merenja, a date su i odgovarajuće vrednosti standardne devijacije za dva merenja.



Slika 4.4. Evaluacija linearnog i Freundlich-ovog modela za sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena i lindana na sedimentu: sorpcija (●), desorpcija (○), najbolji linearni fit (---), 95%-tni nivo poverenja za linearni fit (-----), najbolji nelinearni fit prema Freundlich-ovom modelu (—).



Slika 4.5. Evaluacija linearnog i Freundlich-ovog modela za sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena na četiri odabrane huminske kiseline i dva humina: sorpcija (●), desorpcija (○), najbolji linearni fit (—), 95%-tni nivo poverenja za linearni fit (---), najbolji nelinearni fit prema Freundlich-ovom modelu (—).



Slika 4.6. Evaluacija linearnog i Freundlich-ovog modela za sorpciju i desorpciju lindana na četiri odabrane huminske kiseline i dva humina: sorpcija (●), desorpcija (○), najbolji linearni fit (---), 95%-tni nivo poverenja za linearni fit (.....), najbolji nelinearni fit prema Freundlich-ovom modelu (—).

Tabela 4.5. Parametri linearnog i Freundlich-ovog modela za sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena na četiri odabrane huminske kiseline, dva humina i sediment^a

Uzorak		Parametri linearnog modela			Parametri Freundlich-ovog modela							
		R^2	K_d (l/kg)	$\log K_{OC}$	R^2	n	K_F ($\mu\text{g/g}/(\text{mg/l})^n$)	K_{FOC}	$\log K_{OC}$			
									C_e (mg/l)			
								0,001	0,05	0,5		
HA1	Sorpcija	0,989	9165 ($\pm 466^b$)	4,31	0,992	0,902 ($\pm 0,004^b$)	7979 ($\pm 248^b$)	17950	4,55	4,38	4,28	
	Desorpcija	0,994	24820 (± 963)	4,75	0,984	0,780 ($\pm 0,008$)	14450 (± 1520)	32500	5,17	4,80	4,58	
HA4	Sorpcija	0,991	13390 (± 466)	4,51	0,993	0,920 ($\pm 0,004$)	11880 (± 353)	28420	4,69	4,56	4,48	
	Desorpcija	0,994	17040 (± 413)	4,61	0,996	0,878 ($\pm 0,004$)	12920 (± 790)	30910	4,86	4,65	4,53	
HA7	Sorpcija	0,990	13070 (± 121)	4,56	0,992	0,925 ($\pm 0,004$)	11600 ($\pm 77,0$)	32500	4,74	4,61	4,53	
	Desorpcija	0,996	17110 (± 363)	4,68	0,993	0,906 ($\pm 0,006$)	13970 (± 1070)	39140	4,87	4,71	4,62	
HA10	Sorpcija	0,994	12960 (± 245)	4,43	0,995	0,945 ($\pm 0,006$)	11910 ($\pm 36,0$)	24760	4,56	4,47	4,41	
	Desorpcija	0,998	21670 (± 346)	4,65	0,998	0,912 ($\pm 0,003$)	17830 (± 720)	37060	4,83	4,68	4,60	
LOHu	Sorpcija	0,993	633,9 ($\pm 19,0$)	4,55	0,999	0,827 ($\pm 0,007$)	445,4 ($\pm 17,0$)	25160	4,92	4,63	4,45	
	Desorpcija	0,995	952,0 ($\pm 19,9$)	4,73	0,997	0,893 ($\pm 0,004$)	751,6 ($\pm 54,6$)	42460	4,95	4,77	4,66	
HOHu	Sorpcija	0,991	20610 (± 522)	5,04	0,995	0,880 ($\pm 0,006$)	13920 (± 224)	74520	5,23	5,03	4,91	
	Desorpcija	0,983	22210 (± 925)	5,08	0,989	0,878 ($\pm 0,008$)	14790 (± 855)	79180	5,26	5,06	4,94	
sedi- ment	Sorpcija	0,983	5510 (± 168)	4,16	0,990	0,867 ($\pm 0,006$)	4488 (± 409)	11720	4,47	4,24	4,11	
	Desorpcija	0,976	8144 (± 356)	4,33	0,990	0,827 ($\pm 0,005$)	5893 (± 593)	15390	4,71	4,41	4,24	

^a $K_{OC} = K_d/F_{OC}$ u linearnom modelu i $K_{OC} = (q_e/C_e)/F_{OC}$ u Freundlich-ovom modelu. $K_{FOC} = K_F/F_{OC}$. F_{OC} predstavlja udeo organskog ugljenika. ^b Standardna devijacija.

Tabela 4.6. Parametri linearnog i Freundlich-ovog modela za sorpciju i desorpciju lindana na četiri odabrane huminske kiseline, dva humina i sediment^a

Uzorak		Parametri linearnog modela			Parametri Freundlich-ovog modela				log K_{OC}		
		R^2	K_d (l/kg)	log K_{OC}	R^2	n	K_F ($\mu\text{g/g}/(\text{mg/l})^n$)	$K_F OC$	C_e (mg/l)		
									0,05	0,5	5
HA1	Sorpcija	0,973	1654 ($\pm 114^b$)	3,57	0,994	0,757 ($\pm 0,004^b$)	1752 ($\pm 51,2^b$)	3941	3,91	3,67	3,43
	Desorpcija	0,950	2532 (± 228)	3,76	0,980	0,718 ($\pm 0,007$)	2293 (± 146)	5157	4,08	3,80	3,52
HA3	Sorpcija	0,967	1469 (± 100)	3,52	0,989	0,806 ($\pm 0,008$)	1548 ($\pm 84,6$)	3512	3,80	3,60	3,41
	Desorpcija	0,952	2115 (± 176)	3,68	0,979	0,752 ($\pm 0,008$)	1967 (± 123)	4462	3,97	3,72	3,48
HA6	Sorpcija	0,986	995,3 ($\pm 44,5$)	3,41	0,994	0,852 ($\pm 0,005$)	1057 ($\pm 36,1$)	2753	3,63	3,48	3,34
	Desorpcija	0,960	1688 (± 126)	3,64	0,982	0,776 ($\pm 0,008$)	1589 ($\pm 90,5$)	4139	3,91	3,68	3,46
HA9	Sorpcija	0,999	1542 ($\pm 27,9$)	3,53	0,998	0,944 ($\pm 0,003$)	1560 ($\pm 25,4$)	3453	3,61	3,56	3,50
	Desorpcija	0,995	1713 ($\pm 67,0$)	3,58	1,00	0,835 ($\pm 0,001$)	1658 ($\pm 11,7$)	3670	3,78	3,61	3,45
LOHu	Sorpcija	0,967	19,86 ($\pm 1,65$)	3,05	0,996	0,638 ($\pm 0,003$)	20,07 ($\pm 0,37$)	1140	3,53	3,17	2,80
	Desorpcija	0,982	31,99 ($\pm 1,87$)	3,26	0,998	0,733 ($\pm 0,002$)	25,79 ($\pm 0,72$)	1465	3,51	3,25	2,98
HOHu	Sorpcija	0,948	686,2 ($\pm 62,6$)	3,56	0,991	0,619 ($\pm 0,005$)	784,7 ($\pm 25,4$)	4192	4,12	3,74	3,36
	Desorpcija	0,965	1020 ($\pm 70,0$)	3,74	0,992	0,699 ($\pm 0,005$)	915,2 ($\pm 35,2$)	4889	4,08	3,78	3,48
sedi- ment	Sorpcija	0,981	236,1 ($\pm 11,8$)	2,79	0,998	0,740 ($\pm 0,003$)	242,5 ($\pm 3,81$)	633,2	3,14	2,88	2,62
	Desorpcija	0,982	306,9 ($\pm 17,7$)	2,90	0,999	0,717 ($\pm 0,002$)	305,5 ($\pm 2,93$)	797,7	3,27	2,99	2,70

^a $K_{OC} = K_d/F_{OC}$ u linearnom modelu i $K_{OC} = (q_e/C_e)/F_{OC}$ u Freundlich-ovom modelu. $K_F OC = K_F/F_{OC}$. F_{OC} predstavlja udeo organskog ugljenika. ^b Standardna devijacija.

Iz rezultata datih u tabelama 4.5 i 4.6 zaključuje se da Freundlich-ov model daje bolje koeficijente korelacije u poređenju sa linearnim modelom za sve sorbente za oba ispitivana sorbata. Dodatno, sorpcione i desorpcione izoterme za huminske kiseline, a naročito za uzorke humina, pokazuju nelinearnost što je posebno izraženo u opsegu niskih koncentracija. Upotreba linearnog modela bi podcenila značaj tačaka u nižem koncentracionom opsegu. Ovo je naročito izraženo za uzorke humina i ranije ekstrahovanih frakcija huminskih kiselina (HA1 i HA4 za sorpciju pentahlorbenzena i HA1 i HA3 za sorpciju lindana), te postaje manje izraženo kod kasnije ekstrahovanih frakcija huminskih kiselina (HA7 i HA10 za sorpciju pentahlorbenzena i HA6 i HA9 za sorpciju lindana). Zbog navedenog, procenjeno je da Freundlich-ov model bolje opisuje sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena i lindana na izabranim sorbentima.

4.2.2. Sorpcija i desorpcija pentahlorbenzena

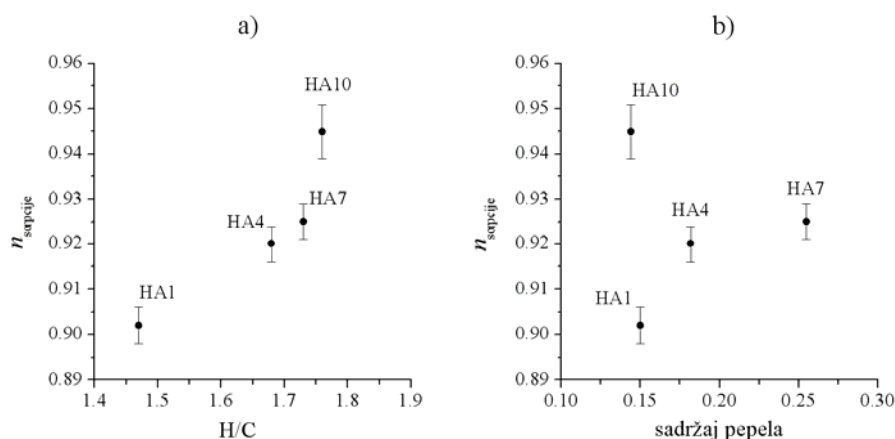
Svi ispitivani sorbenti dali su nelinearne izoterme (tabela 4.5, slike 4.4 i 4.5), što znači da afinitet za sorpciju sedimenta, huminskih kiselina i oba humina opada sa porastom koncentracije pentahlorbenzena. Dobijeni poredak nelinearnosti za sorpciju pentahlorbenzena huminske kiseline < sediment < humin je u skladu sa rezultatima nađenim u literaturi (*Gunasekara i Xing, 2003*).

Da bi se utvrdilo da li su dobijene razlike u nelinearnosti za ispitivane uzorke huminskih kiselina i humina statistički značajne ili ne, primenjen je One-way ANOVA test pri 0,05 nivou poverenja. Analiza je primenjena odvojeno na huminske kiseline i humine zbog njihovih značajno različitih strukturnih karakteristika i sorpcionog ponašanja. Statistička analiza je primenjena na sledeće parove huminskih kiselina: HA1/HA4, HA4/HA7 i HA7/HA10. Rezultati testa su pokazali da su varijacije u n vrednostima statistički značajne za HA1/HA4 i HA7/HA10, dok razlika za HA4/HA7 nije statistički značajna. Ista vrsta statističke analize je pokazala da se n vrednosti za HOHu i LOHu statistički razlikuju.

Prema tome, rezultati pokazuju da n postepeno raste u sledećem nizu HA1 (0,902) < HA4 (0,920) \approx HA7 (0,925) < HA10 (0,945), ukazujući na to da nelinearnost izoterma opada sa porastom alifatičnosti huminskih kiselina, što je u skladu sa nedavno objavljenim rezultatima Kanga i Xinga (2005). Ovaj poredak nelinearnosti je u skladu sa stepenom kondenzacije organske materije koji su predložili Weber i saradnici (Weber i sar., 1999; Weber i sar., 1992). Oni su postavili hipotezu da se organska materija sastoji iz dva osnovna tipa oblasti: amorfne (fleksibilne, "gumaste") i kondenzovane (krute, "staklaste") koje pokazuju različito ponašanje u sorpciji hidrofobnih organskih polutanata. Linearno i nelinearno ponašanje različitih oblasti organske materije zemljišta/sedimenta pripisuje se, redom, nespecifičnoj raspodeli u fleksibilnoj oblasti i specifičnoj adsorpciji na površini i u šupljinama kondenzovane oblasti koja je ograničenog kapaciteta. Nedavne sorpcione (Perminova i sar., 2001; Chin i sar., 1997) i spektroskopske (Johnson i sar., 2001) studije su pokazale da se kondenzovane oblasti organske materije zemljišta/sedimenta mogu pripisati aromatičnim strukturama koje prouzrokuju i veću nelinearnost sorpcionih izoterma. Nedavno je Xing (2001) proučavajući sorpciju odabranog modela hidrofobnog organskog jedinjenja NMR spektroskopijom, pronašao pozitivnu korelaciju između aromatičnosti i sorpcione nelinearnosti. Dodatno, Salloum i saradnici (2002) su pokazali da je linearnost sorpcije porasla nakon što je aromatičnost huminskih kiselina smanjena hemijskom oksidacijom natrijum-hipohloritom. Ove studije su zaključile da je linearnost sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji zemljišta/sedimenta uslovljena prisustvom i količinom aromatičnih struktura.

Rezultati elementarne i FTIR analize su pokazali da alifatični karakter huminskih kiselina izolovanih iz jezera Ludaš raste sa porastom broja ekstrakcija, što znači da bi kasnije ekstrahovane huminske kiseline koje imaju viši relativni udeo alifatičnih struktura, trebale pokazivati manju nelinearnost sorpcije u poređenju sa huminskim kiselinama koje su ranije ekstrahovane. Dobijeni poredak nelinearnosti za sorpciju pentahlorbenzena, HA1 > HA4 \approx HA7 > HA10 (tabela 4.5, slika 4.7a), podržava ulogu i značaj

aromatičnih struktura u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja, u skladu sa zapažanjima drugih autora.

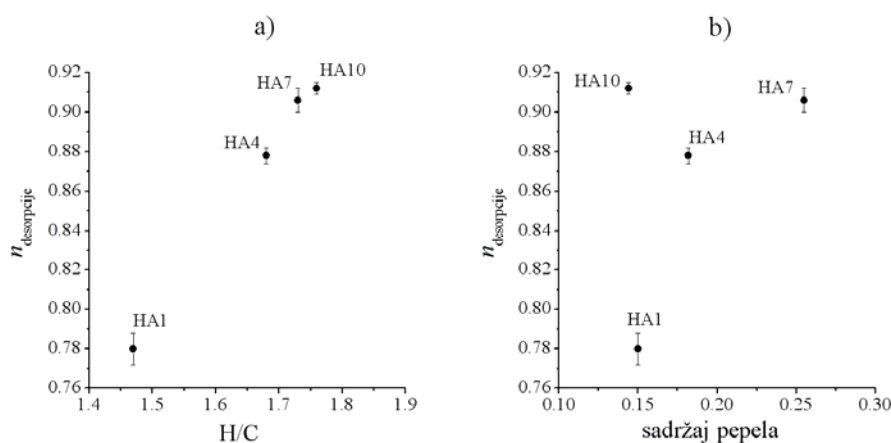


Slika 4.7. Zavisnost između nelinearnosti sorpcije pentahlorbenzena i a) H/C atomskog odnosa odabranih huminskih kiselina i b) sadržaja pepela u uzorcima huminskih kiselina. Granice greške predstavljaju standardnu devijaciju dva merenja.

Isti poredak nelinearnosti dobijen je i iz podataka desorpcije (tabela 4.5, slika 4.8a). Iako je broj eksperimentalnih podataka ograničen, može se uočiti da n vrednosti za sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena na izolovanim huminskim kiselinama rastu proporcionalno sa porastom njihovog H/C atomskog odnosa, sugerišući da proces raspodele postaje dominantniji mehanizam sorpcije sa porastom alifatičnosti sorbenta. Korelaciona analiza između n i H/C atomskog odnosa nije urađena zbog ograničenog broja eksperimentalnih podataka.

S obzirom da je primenjena blaga procedura prečišćavanja sekvencijalno ekstrahovanih huminskih kiselina rezultovala očekivano višim sadržajem pepela, neophodno je proučiti uticaj prisustva i količine mineralne faze na nelinearnost sorpcije. Veza između n sorpcije i desorpcije za četiri ispitivane huminske kiseline i odgovarajućeg sadržaja pepela prikazana je na slikama 4.7b i 4.8b. Prema literaturnim podacima (Murphy i sar., 1994) očekivano je da sorpcija na huminskim kiselinama koje su adsorbovane na mineralnoj

materiji pokazuje veću nelinearnost u poređenju sa sorpcijom na huminskim kiselinama koje ne sadrže mineralnu materiju ili sadrže veoma malu količinu mineralne materije (< 1%). Međutim, veza između nelinearnosti sorpcije pentahlorbenzena i sadržaja pepela, odnosno mineralne materije, za ispitivani set huminskih kiselina izolovanih iz površinskog sedimenta jezera Ludaš nije uočena. Zbog izostanka korelacije, može se zaključiti da je uticaj minerala na ponašanje huminskih kiselina u sorpciji zanemarljiv, te da su uočene razlike u ponašanju izolovanih huminskih kiselina i uočeni trend između n i H/C atomskog odnosa rezultat razlika u hemijskom sastavu huminskih kiselina, kao što je ranije zaključeno.



Slika 4.8. Zavisnost između nelinearnosti za desorpciju pentahlorbenzena i a) H/C atomskog odnosa odabranih huminskih kiselina i b) sadržaja pepela u uzorcima huminskih kiselina. Granice greške predstavljaju standardnu devijaciju dva merenja.

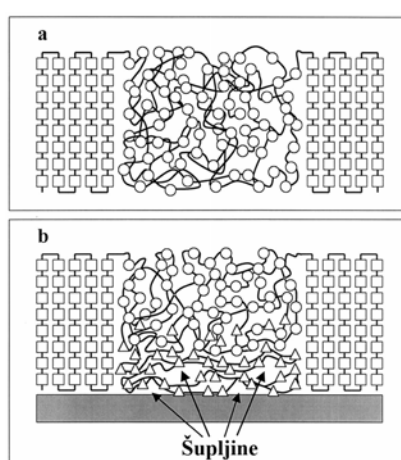
Uzorci humina su se ponašali različito u poređenju sa huminskim kiselinama u sorpcionim eksperimentima. Iako su rezultati i elementarne analize i FTIR spektroskopske analize pokazali povišeni sadržaj alifatičnih oblasti u organskoj materiji za uzorak humina sa višim sadržajem organskog ugljenika HOHu, ovaj uzorak, kao i uzorak humina sa nižim sadržajem organskog ugljenika, LOHu, su pokazali veću nelinearnost za sorpciju pentahlorbenzena u poređenju sa huminskim kiselinama (tabela 4.5, slika

4.5). Ovakvi rezultati nisu izuzetak jer su slična zapažanja za različite uzorke humina uočili i drugi istraživači. Mao i saradnici (2002) su dobili nelinearnu izotermu ($n = 0,69$) za sorpciju fenantrena na huminu Florida sa relativno visokim sadržajem alifatičnih polimetilenskih komponenti, dok su Chefetz i saradnici (2000) dobili nelinearnu izotermu ($n = 0,61$) za sorpciju pirena na huminu bogatom alifatičnim strukturama.

Vrlo je verovatno, međutim, da neke druge osobine humina, a ne samo alifatičnost, prouzorkuju veću nelinearnost izoterma (naprimer, sadržaj minerala). Naime, humin se definiše kao frakcija organske materije zemljišta/sedimenta koja sadrži mineralno vezanu organsku materiju koja je nerastvorna u kiseloj i baznoj sredini. Uočljivo je da uzorak LOHu sa višim sadržajem mineralne materije daje sorpcionu izotermu pentahlorbenzena veće nelinearnosti (92,5%, $n = 0,827$) u poređenju sa HOHu (65,4%, $n = 0,880$). Rezultati dobijeni za uzorke humina ukazuju da mineralna materija može imati veoma važnu indirektnu ulogu u sorpciji pentahlorbenzena. Gunasekara i Xing (2003) su sugerisali da interakcija mineralne faze i prirodne organske materije zemljišta/sedimenta može kontrolisati strukturnu konfiguraciju prirodne organske materije. Naime, zbog interakcije organske materije sa mineralnom fazom nastaju kristalno-amorfni kompleksi zbog čega prvih nekoliko molekulskih slojeva amorfne oblasti organske materije može podleći preuređenju u kondenzovane forme (slika 4.9). Ove novo stvorene kondenzovane oblasti mogu prouzrokovati povećanje nelinearnosti sorpcije. Stoga, sorpciono ponašanje uzoraka humina u ovom radu izolovanih iz površinskog sedimenta jezera Ludaš, kao i slična zapažanja za humine bogate alifatičnim strukturama, mogu biti objašnjeni predloženim strukturnim promenama.

Dodatno, mora se napomenuti da prema nekim autorima (Cornelissen i sar., 2005; Allen-King i sar., 2002) u prisustvu malih količina ugljeničnih materijala velike specifične površine u sedimentima, fizička adsorpcija u mikroporoznim oblastima predstavlja glavni mehanizam sorpcije naročito u oblasti niskih koncentracija, prouzrokujući nelinearne izoterme. Stoga, moguće je da je uočena nelinearnost kod uzoraka humina, naročito kod LOHu, i sedimenta, posledica prisustva malih količina ovih materija.

Međutim, sintetički organski polimeri kao što su polivinil-hlorid ili poliizobutil-metakrilat daju nelinearne izoterme za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja (Xing i Pignatello, 1997; Le Boeuf i Weber, 1997) što dokazuje da prisustvo ugljeničnih materijala nije neophodan uslov za postojanje nelinearnosti. Ipak, moguća uloga “crnog ugljenika” i drugih ugljeničnih materijala velike specifične površine u uzorcima izolovanim iz površinskog sedimenta jezera Ludaš treba biti dodatno istražena.



Slika 4.9. Model humina koji su predložili Gunasekara i Xing (2003): a) Šematski prikaz raspodele kristalnih (\square) i amorfne oblasti (\circ) organske materije i b) reorganizacija alifatičnih komponenti organske materije nakon interakcije sa površinom mineralne materije u kondenzovaniju formu sa nanometarskim šupljinama (Δ)

Sorpcioni koeficijenti za pentahlorbenzen normalizovani na sadržaj organskog ugljenika (K_{FOC}) izračunati prema:

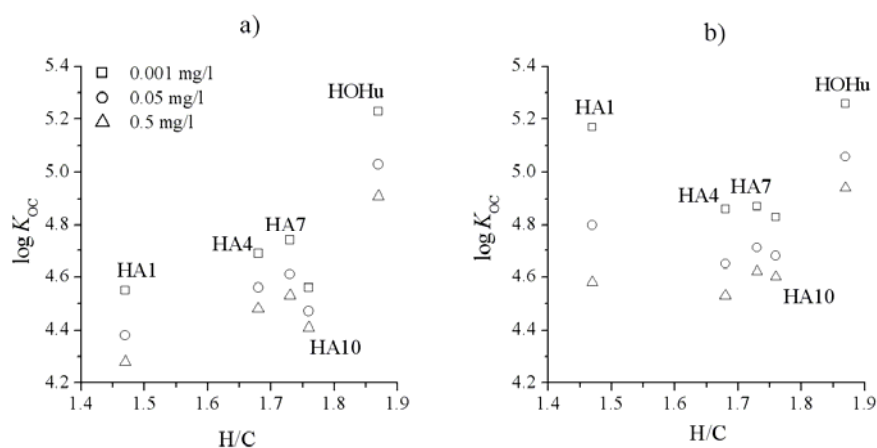
$$K_{FOC} = \frac{K_F}{F_{OC}} \quad (12)$$

nalaze se u opsegu od 17950 za HA1 do 74520 za HOHu (tabela 4.5). Međutim, direktno poređenje K_{FOC} vrednosti nije moguće zbog njihovih

različitih jedinica, a koje su posledica nelinearnosti sorpcionih izoterma dobijenih za sve ispitivane sorbente. Da bi bilo moguće porediti afinitet za sorpciju različitih huminskih kiselina i humina, izračunati su koeficijenti raspodele normalizovani na sadržaj organskog ugljenika za tri odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e = 0,001, 0,05$ i $0,5 \text{ mg l}^{-1}$) koristeći jednačine (4) (poglavlje 4.2) i (12), a koristeći Freundlich-ove parametre date u tabeli 4.5. Ravnotežne koncentracije su odabrane tako da pokriju širok opseg ravnotežnih koncentracija, od veoma niskih (manje od 1% rastvorljivosti pentahlorbenzena u vodi) do veoma visokih (oko 75% rastvorljivosti pentahlorbenzena u vodi). K_{OC} vrednosti za sorpciju pentahlorbenzena na organskoj materiji sedimenta jezera Ludaš nalaze se u opsegu vrednosti dobijenih za sorpciju pentahlorbenzena na rečnom sedimentu (*Fritsche i sar., 2006*). Dobijeni poredak sorpcionih koeficijenata sediment < huminske kiseline < humin je u skladu sa rezultatima nađenim u literaturi (*Gunasekara i Xing, 2003*). Što se tiče izolovane organske materije, K_{OC} vrednosti pokazuju rastući trend od HA1 do HA7 pri svim odabranim koncentracijama, zatim blagi pad za HA10, dok su najveće vrednosti dobijene za uzorak humina sa većim sadržajem organske materije, HOHu. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima drugih autora (*Kang i sar., 2005; Oren i Chefetz, 2005; Gunasekara i Xing, 2003; Salloum i sar., 2001*).

I pored intenzivnih istraživanja u oblasti sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji zemljišta/sedimenta, još uvek ne postoji saglasnost oko toga da li su aromatične ili alifatične oblasti organske materije odgovorne za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja. Da bi se utvrdio doprinos aromatičnih i alifatičnih oblasti u sorpciji pentahlorbenzena, proučena je zavisnost $\log K_{OC}$ za sorpciju (slika 4.10a) i desorpciju (slika 4.10b) pentahlorbenzena i H/C atomskog odnosa za četiri ispitivane frakcije huminskih kiselina i HOHu. Zbog nesigurnosti vezane sa određivanjem H/C vrednosti za LOHu, ovaj uzorak humina je isključen iz razmatranja. U slučaju ispitivanih huminskih supstanci izolovanih iz površinskog sedimenta jezera Ludaš, uočeno je sledeće:

- H/C atomski odnosi koreliraju sa afinitetom za sorpciju pentahlorbenzena pokazujući pozitivan trend između $\log K_{OC}$ vrednosti, dobijenih iz podataka sorpcije, i alifatičnosti za ispitivane huminske kiseline i HOHu (slika 4.10a) i
- H/C atomski odnosi koreliraju sa afinitetom za sorpciju pentahlorbenzena dajući negativan trend između $\log K_{OC}$ vrednosti, dobijenih iz podataka desorpcije, i alifatičnosti za ispitivane huminske kiseline, dok HOHu pokazuje odstupanje od korelacije (slika 4.10b).



Slika 4.10. Zavisnost $\log K_{OC}$ za a) sorpciju i b) desorpciju pentahlorbenzena i H/C atomskog odnosa za četiri ispitivane frakcije huminskih kiselina i HOHu

Uočena zapažanja su prividno kontradiktorna i mogu se objasniti na sledeći način: pozitivan trend između $\log K_{OC}$ vrednosti dobijenih iz podataka sorpcije i alifatičnosti ukazuje na to da alifatične strukture čine amorfnu oblast prirodne organske materije pružajući pogodan nepolarni medijum za raspodelu hidrofobnih organskih jedinjenja, zbog čega sa porastom njihovog udela raste ukupna količina vezanog pentahlorbenzena. Ovo je u skladu sa dobijenim redosledom nelinearnosti za sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena na izolovanim huminskim kiselinama ($HA1 > HA4 \approx HA7 > HA10$). Međutim, desorpcija iz alifatičnih oblasti je laka, i upućuje na zaključak da je prividna ireverzibilnost sorpcije, odnosno retencija

pentahlorbenzena na prirodnoj organskoj materiji, kontrolisana aromatičnim strukturama koje prema tome čine kondenzovanu oblast organske materije.

U literaturi se mogu naći rezultati koji podržavaju značaj i alifatičnih i aromatičnih oblasti u sorpciji organskih jedinjenja. Nedavno su Mao i saradnici (2002) uočili značajnu vezu između afiniteta za sorpciju fenantrena i količine nepolarnih gumastih alifatičnih oblasti. Dodatno, Chefetz i saradnici (2000) su pokazali da su uzorci koji su sadržavali veoma nizak nivo aromatičnih struktura, kao i uzorci humina, sa visokim sadržajem alifatičnih struktura, pokazali više K_{OC} vrednosti za sorpciju pirena u poređenju sa huminskim kiselinama. Međutim, navedeni rezultati se razlikuju od rezultata nekih istraživača koji su uočili pozitivnu korelaciju između afiniteta za sorpciju PAH-ova i aromatičnosti (Chin i sar., 1997; Perminova i sar., 1999).

Nekoliko istraživača je pokazalo da humin ima veliki afinitet za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja (Guthrie i Pfaender, 1998; Nam i Kim, 2002). Ova zapažanja su potvrđena rezultatima dobijenim za humin izolovan iz jezera Ludaš jer je dobijena vrednost za K_{OC} viša u poređenju sa K_{OC} vrednostima za izolovane frakcije huminskih kiselina, kao i samog sedimenta (slika 4.10, tabela 4.5). Neki autori su pokušali ovakve rezultate objasniti specifičnim fizičkim osobinama humina. Tako naprimer, Malekani i saradnici (1997) su obrazložili visoki afinitet humina za sorpciju organskih jedinjenja smanjenjem površinskih "neravnina" i povećanjem površine i poroznosti humina nakon uklanjanja manjih frakcija organske materije, čime se obezbeđuju dodatna površinska mesta za vezivanje, koja bi u suprotnom bila okupirana manjim huminskim i fulvo kiselinama. Gunasekara i Xing (2003) su dali drugačije objašnjenje. Oni su predložili da interakcijom amorfnih alifatičnih komponenti humina sa mineralnim površinama dolazi do reorganizacije prvih nekoliko molekulskih slojeva amorfne oblasti u kondenzovaniju formu u kojoj se formiraju šupljine nanometarskih veličina u koje se mogu smestiti organski molekuli (slika 4.9).

Dodatno, povećan afinitet za sorpciju HOHu može biti objašnjen nižom polarnošću organske materije (Rutherford i sar., 1992; Kang i Xing, B., 2005). Organska materija uzorka HOHu sadrži makromolekule sa visokim sadržajem alifatičnih struktura i azota, a niskim sadržajem kiseoničnih funkcionalnih grupa, što ukupno daje nizak indeks polarnosti (N+O)/C od 0,45. Međutim, jasna korelacija između polarnosti i afiniteta za sorpciju za čitav set ispitivanih huminskih kiselina i humina nije uočena. Svi navedeni radovi, kao i rezultati dobijeni za humin izolovan iz površinskog sedimenta jezera Ludaš, pokazuju povećan afinitet hidrofobnih organskih jedinjenja za sorpciju na huminu i sugerišu da je sorpcioni proces uslovljen promenama u fizičkoj konformaciji organske materije na takav način da je ona pristupačnija da učestvuje u sorpciji. Dakle, povećana površina u kombinaciji sa povećanim alifatičnim karakterom organske materije, može biti uzrok većem afinitetu za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja.

Rezultati sorpcije pentahlorbenzena na izolovanim huminskim supstancama pokazuju da i aromatične i alifatične oblasti prirodne organske materije imaju značaj u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja. Da bi se stekao dalji uvid u mehanizam sorpcije za dalji eksperiment sorpcije i desorpcije je odabran lindan, heksahlorcikloheksan, koji se od pentahlorbenzena pre svega razlikuje u odsustvu aromatičnog sistema.

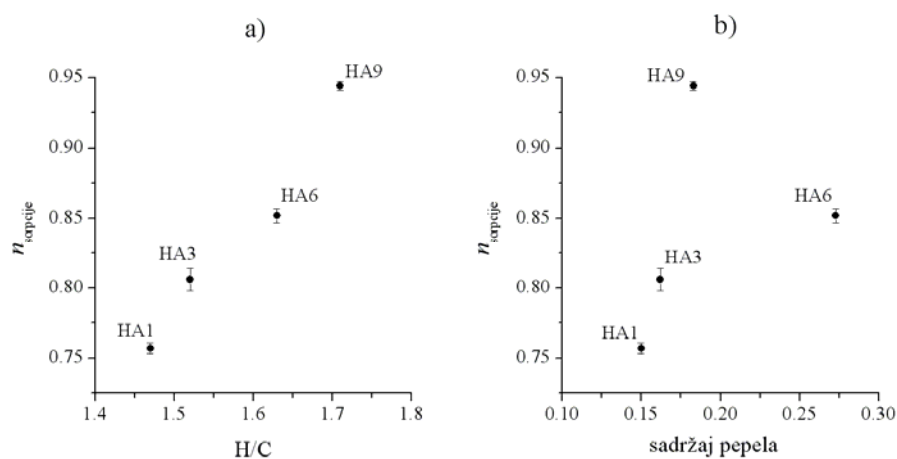
4.2.3. Sorpcija i desorpcija lindana

Svi ispitivani sorbenti dali su nelinearne izoterme (tabela 4.6, slike 4.4 i 4.6), što znači da afinitet za sorpciju huminskih kiselina i oba humina opada sa porastom koncentracije lindana. Dobijeni poredak nelinearnosti za sorpciju pentahlorbenzena huminske kiseline < sediment < humin je u skladu sa rezultatima dobijenim za pentahlorbenzen. Primenom One-way ANOVA testa utvrđeno je da su uočene razlike u nelinearnosti za ispitivani set huminskih kiselina i humina statistički značajne pri 0,05 nivou poverenja. Statistička analiza je primenjena na sledeće parove huminskih kiselina: HA1/HA3, HA3/HA6 i HA6/HA9, kao i nezavisno na par humina LOHu/HOHu, zbog njihovih značajno različitih strukturnih karakteristika i

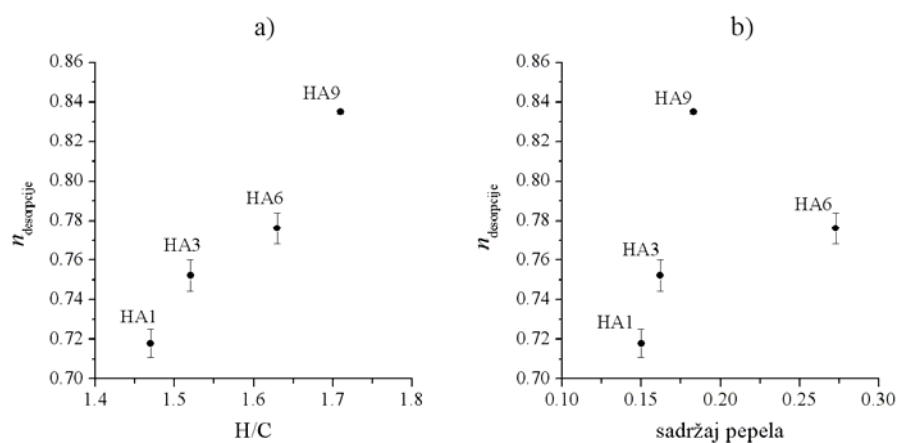
sorpcionog ponašanja. Rezultati testa su pokazali da su varijacije u n vrednostima statistički značajne za sve ispitivane parove.

Prema tome, rezultati pokazuju da n raste u sledećem nizu HA1 (0,757) < HA3 (0,806) < HA6 (0,852) < HA9 (0,944), ukazujući na to da nelinearnost izotermi opada sa porastom alifatičnosti huminskih kiselina što je u skladu sa rezultatima dobijenim za pentahlorbenzen. Ovaj poredak nelinearnosti je u skladu sa stepenom kondenzacije organske materije (*Weber i sar., 1999; Weber i sar., 1992*), kao i rezultatima studija koje su pokazale da se kondenzovane oblasti organske materije zemljišta/sedimenta mogu pripisati aromatičnim strukturama (*Perminova i sar., 2001; Chin i sar., 1997*) i spektroskopske studije (*Johnson i sar., 2001*). Dobijeni poredak nelinearnosti za sorpciju/desorpciju lindana (slike 4.11a i 4.12a), HA1 > HA3 > HA6 > HA9, podržava ulogu i značaj aromatičnih struktura u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja, u skladu sa rezultatima dobijenim za pentahlorbenzen, ali i sa zapažanjima drugih autora (*Xing, 2001; Salloum i sar., 2002*). Iako je broj eksperimentalnih podataka ograničen, može se uočiti da n vrednosti rastu proporcionalno sa porastom H/C atomskog odnosa za ispitivane huminske kiseline, sugerišući da sorpcioni proces postaje više proces raspodele sa porastom alifatičnosti sorbenta. Korelaciona analiza između n i H/C atomskog odnosa nije urađena zbog ograničenog broja eksperimentalnih podataka.

Da bi se ispitaio uticaj prisustva i količine mineralne faze na nelinearnost sorpcije, na slikama 4.11b i 4.12b predstavljena je zavisnost između n sorpcije/desorpcije za četiri ispitivane huminske kiseline i odgovarajućeg sadržaja pepela. Veza između nelinearnosti sorpcije/desorpcije lindana i sadržaja pepela, odnosno mineralne materije, za ispitivani set huminskih kiselina izolovanih iz površinskog sedimenta jezera Ludaš nije uočena. Budući da, kao i u slučaju pentahlorbenzena, korelacija ne postoji, može se zaključiti da je uticaj minerala na ponašanje huminskih kiselina u sorpciji zanemarljiv, te da se uočene razlike u ponašanju izolovanih huminskih kiselina i uočeni trend između n i H/C atomskog odnosa rezultat razlika u strukturi huminskih kiselina kao što je ranije zaključeno.



Slika 4.11. Zavisnost između nelinearnosti sorpcije lindana i a) H/C atomskog odnosa odabranih huminskih kiselina i b) sadržaja pepela u uzorcima huminskih kiselina. Granice greške predstavljaju standardnu devijaciju dva merenja.



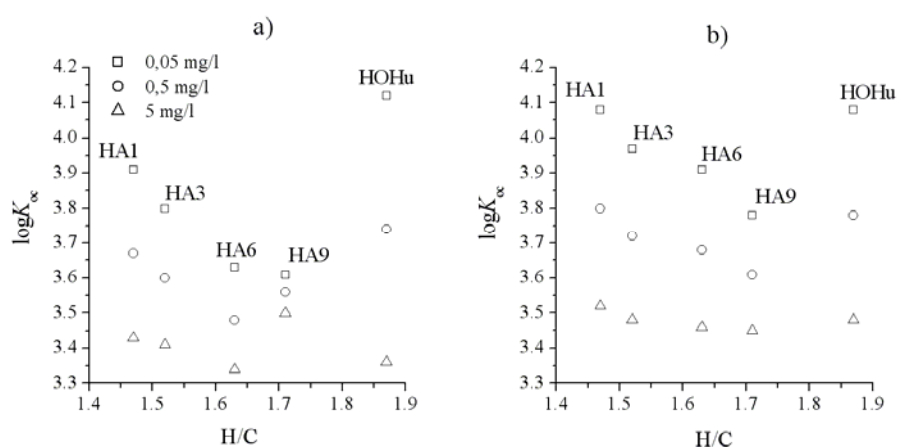
Slika 4.12. Zavisnost između nelinearnosti za desorpciju lindana i a) H/C atomskog odnosa odabranih huminskih kiselina i b) sadržaja pepela u uzorcima huminskih kiselina. Granice greške predstavljaju standardnu devijaciju dva merenja.

Uzorci humina su kao što je i očekivano, kao i slučaju sorpcije pentahlorbenzena, pokazali veću nelinearnost za sorpciju lindana u poređenju sa huminskim kiselinama i samim sedimentom (tabela 4.6, slika 4.6). Međutim, u slučaju lindana veći sadržaj mineralne materije u uzorku LOHu (92,5%, $n = 0,638$) nije prouzrokovao veću nelinearnost u poređenju sa HOHu (65,4%, $n = 0,619$), što ukazuje na to da neki drugi razlozi (naprimjer, prisustvo ugljeničnih materijala velike specifične površine) mogu biti uzrok uočenih rezultata.

Sorpcioni koeficijenti normalizovani na sadržaj organskog ugljenika (K_{FOC}) nalaze se u opsegu od 242,5 za sediment do 4192 za HOHu, dok se vrednosti sorpcionih koeficijenata huminskih kiselina kreću u opsegu od 2753 za HA6 do 3941 za HA1 (tabela 4.6). Dobijeni poredak sorpcionih koeficijenata sediment < huminske kiseline < humin je u skladu sa rezultatima dobijenim za pentahlorbenzen, kao i podacima nađenim u literaturi (*Gunasekara i Xing, 2003*). S obzirom da direktno poređenje K_{FOC} vrednosti nije moguće zbog nelinearnosti sorpcionih izoterma, izračunati su koeficijenti raspodele lindana normalizovani na sadržaj organskog ugljenika za tri odabrane ravnotežne koncentracije ($C_e = 0,05, 0,5$ i 5 mg l^{-1}) koristeći Freundlich-ove parametre date u tabeli 4.6. Ravnotežne koncentracije su odabrane tako da pokriju širok opseg ravnotežnih koncentracija, od veoma niskih (manje od 1% rastvorljivosti lindana u vodi) do veoma visokih (oko 75% rastvorljivosti lindana u vodi). Dobijene K_{OC} vrednosti pokazuju opadajući trend od HA1 do HA6 pri svim odabranim koncentracijama, a zatim pokazuju blagi porast za HA9, izuzev u oblasti veoma niskih koncentracija. Najviše vrednosti dobijene su za uzorak humina HOHu, a najniže za sediment.

Ako se dobijene $\log K_{OC}$ izolovanih huminskih supstanci koreliraju sa atomskim H/C odnosima uočava se pozitivan trend između aromatičnosti i afiniteta za sorpciju lindana (slika 4.13a). Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima istraživača koji su uočili pozitivnu korelaciju između afiniteta za sorpciju PAH-ova i aromatičnosti (*Gauthier i sar., 1987; Kukkonen i Oikari, 1991; Chin i sar., 1997; Perminova i sar., 1999; Perminova i sar., 2001*). Korelacija $\log K_{OC}$ iz rezultata desorpcije sa H/C atomskim odnosom (slika

4.13b) potvrđuje ovo zapažanje. Može se uočiti da su promene $\log K_{OC}$ sa promenom atomskog H/C odnosa naročito izražene u oblasti niskih ravnotežnih koncentracija, što je i očekivano, jer pri ovim uslovima u ukupnoj sorpciji preovladava adsorpcioni mehanizam. Sa porastom ravnotežnih koncentracija, mehanizam sorpcije se pomera prema raspodeli, da bi pri koncentracijama bliskim rastvorljivosti postao dominantan mehanizam u ukupnoj sorpciji.



Slika 4.13. Zavisnost $\log K_{OC}$ za a) sorpciju i b) desorpciju lindana i H/C atomskog odnosa za četiri ispitivane frakcije huminskih kiselina i HOHu

I u slučaju lindana, uočen je povećan afinitet za sorpciju oba humina koji se kao i u slučaju pentahlorbenzena može objasniti promenama u fizičkoj konformaciji organske materije, usled povećanog udela mineralne materije, na takav način da je ona pristupačnija da učestvuje u sorpciji.

Dalji uvid u mehanizam vezivanja i reverzibilnost sorpcije pružiće istraživanje sorpciono-desorpcione histereze.

4.2.4. Sorpciono-desorpciona histereza

Istraživanje reverzibilnosti sorpcije može pružiti dodatni uvid u mehanizam sorpcije i desorpcije, kao i dati dodatne informacije o strukturnim

osobinama sorbenta odgovornim za specifično ponašanje u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja. Neslaganje između sorpcione i desorpcione izoterme se naziva *sorpciono-desorpciona histereza* (*pseudo-histereza, kinetička histereza, prividna ireverzibilnost*).

Sorpciono-desorpciona histereza se može kvantifikovati za svaki par sorpcione i desorpcione izoterme koristeći indeks histereze (*HI*) koji su definisali Huang i saradnici (1998):

$$HI = \frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s} \Big|_{T, C_e} \quad (13)$$

gde su q_e^s and q_e^d koncentracije sorbata u čvrstoj fazi za jedan određeni ciklus sorpcije i desorpcije, dok indeksi T i C_e označavaju uslove konstantne temperature i ravnotežne koncentracije sorbata u rastvoru. Ova jednačina je korišćena da bi se eliminisao uticaj razlika nelinearnosti sorpcionih i desorpcionih izotermi na prividnu sorpciono-desorpcionu histerezu. Indeksi histereze su izračunati korišćenjem Freundlich-ovih parametara koji su dobijeni za sorpciju i desorpciju datih u tabelama 4.5 i 4.6, i to za tri ravnotežne koncentracije sorbata, $C_e = 0,001, 0,05$ i $0,5$ mg/l za pentahlorbenzen, odnosno $C_e = 0,05, 0,5$ i 5 mg/l za lindan, koje su izabrane tako da se pokrije širok opseg ravnotežnih koncentracija. Izračunati indeksi histereze za pentahlorbenzen i lindan za sve ispitivane sorbente su dati u tabeli 4.7. Pozitivna vrednost *HI* ukazuje na to da histereza postoji, a što je vrednost *HI* viša sorpciono-desorpciona histereza je izraženija.

Dobijeni rezultati pokazuju da sorpciono-desorpciona histereza postoji, manje ili više izražena, kod svih sorbenata i za oba izabrana organska jedinjenja. Sorpciono-desorpciona histereza za pentahlorbenzen i lindan je izraženija kod huminskih kiselina i sedimenta nego kod humina, pri čemu je kod svih uzoraka huminskih kiselina i sedimenta desorpcija rasla sa porastom koncentracije pentahlorbenzena i lindana, na šta ukazuje opadajući trend *HI* sa porastom ravnotežnih koncentracija. To znači da su u oblasti

viših ravnotežnih koncentracija, sorbovani molekuli pentahlorbenzena i lindana bili lakše desorbovani u poređenju sa desorpcijom pri nižim koncentracijama. Kod oba uzorka humina i za oba ispitivana organska jedinjenja uočen je suprotni trend: molekuli pentahlorbenzena i lindana su lakše bili desorbovani u oblasti nižih koncentracija što je rezultovalo da indeksi histereze rastu sa porastom koncentracije pentahlorbenzena i lindana. Dobijeni rezultati ukazuju na razlike u mehanizmu sorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na različitim sorbentima.

Tabela 4.7. Indeksi histereze za pentahlorbenzen i lindan za sorpciju na odabranim huminskim kiselinama i huminima

	Pentahlorbenzen			Uzorak	Lindan		
	<i>HI</i>				<i>HI</i>		
	C_e (mg/l)				C_e (mg/l)		
Uzorak	0,001	0,05	0,5	Uzorak	0,05	0,5	5
HA1	3,21	1,61	0,97	HA1	0,47	0,34	0,23
HA4	0,45	0,23	0,12	HA3	0,49	0,32	0,16
HA7	0,37	0,27	0,22	HA6	0,89	0,58	0,33
HA10	0,88	0,65	0,53	HA9	0,47	0,15	a
LOHu	0,07	0,38	0,61	LOHu	a	0,20	0,50
HOHu	0,08	0,07	0,06	HOHu	a	0,10	0,33
sediment	0,73	0,48	0,35	sediment	0,35	0,28	0,21

a – negativna vrednost

Uopšteno, prema Weber-u i saradnicima (1998) sorpciono-desorpciona histereza može biti rezultat:

- (1) jedne ili više različitih eksperimentalnih grešaka,
- (2) vezivanja organskog molekula za specifična sorpciona mesta,
- (3) spore desorpcije i/ili
- (4) „zarobljavanja“ molekula u porama sorbenta.

Budući da su izvori eksperimentalnih grešaka eliminisani i provereni tokom izvođenja sorpciono-desorpcionog eksperimenta (pogledati potpoglavlje 3.3.3), prvi razlog postojanja uočene sorpciono-desorpcione histereze može da se odbaci, i da se pretpostavi da je uočena sorpciono-desorpciona histereza rezultat nekih od preostala tri uzroka.

Prema dualnom modelu za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji sedimenta, sorpcija se odigrava putem dva sorpciona mehanizma: raspodele i adsorpcije (*Pignatello i Xing, 1996*). Dok je raspodela linearan proces nezavisan od koncentracije, adsorpcija je nelinearna i predstavlja koncentraciono-zavisan proces. Budući da organska materija zemljišta/sedimenta nema uniformnu kontinualnu fazu već predstavlja trodimenzionalni matriks u kome kondenzovane i amorfne oblasti čine odvojena mikrokruženja, vrlo je verovatno da se dva sorpciona mehanizma, raspodela i adsorpcija, odigravaju istovremeno. Literaturni podaci podržavaju ovu ideju. Tako naprimer, Pan i saradnici (*2007*), koji su proučavali interakcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika i rastvorenih huminskih kiselina, su uočili kompetitivnu sorpciju između pirena i fenantrena. Naime, sorpcija pirena na huminskim kiselinama je rezultovala nelinearnim sorpcionim izotermama ($n \approx 0,88$), da bi po dodatku fenantrena, kao kompetitivnog sorbata, koeficijenti nelinearnosti za sorpciju pirena porasli do vrednosti 1, što je ukazalo na postojanje kompeticije za specifična mesta u adsorpcionom domenu organske materije. Molekuli fenantrena su blokirali i okupirali specifična sorpciona mesta, ali nisu uticali na drugi sorpcioni domen u kome se sorpcija odigrava mehanizmom raspodele. Dodatno, Schlebaum i saradnici (*1998*) i Borisover i saradnici (*2006*) su uočili efekat zasićenja rastvorene organske materije pentahlorbenzenom i pirenom, redom, što je karakteristično za mehanizam adsorpcije i dokazuje postojanje specifičnih mesta za sorpciju u strukturi prirodne organske materije.

Predloženi mehanizam jeste da se pri nižim koncentracijama pentahlorbenzena i lindana prvo popune sorpciona mesta u kondenzovanoj aromatičnoj oblasti, a tek potom pri višim koncentracijama sorpciona mesta u amorfim alifatičnim oblastima, što prouzrokuje izraženiju histerezu u

oblasti nižih koncentracija, što je u skladu sa rezultatima dobijenim za sorpciju pentahlorbenzena i lindana na ispitivanom setu huminskih kiselina. Budući da adsorpcioni domen sadrži ograničen broj visoko energetske sorpcionih mesta, molekuli sorbata će prvo okupirati ova mesta pri niskim koncentracijama, što rezultuje time da u oblasti niskih koncentracija adsorpcioni mehanizam dominira nad raspodelom (*Gunasekara i sar., 2003*). Prema tome, raspodela i specifična adsorpcija se najverovatnije odigravaju simultano.

Prividna ireverzibilnost u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja, kao posledica dva poslednja razloga, je rezultat formiranja metastabilnih stanja organskog molekula u fiksiranim mezoporama i ireverzibilne deformacije sorbenta u kontaktu sa organskim molekulom (*Sander i sar., 2005; Braida i sar., 2003*). Ge i saradnici (*2006*) su proučavali adsorpciju i agregaciju huminskih supstanci na mineralima, i pri tome su uočili kompaktniju konformaciju huminskih supstanci nakon sorpcije naftalena na osnovu čega je zaključeno da je uočena histereza rezultat promenjene konformacije organske materije nakon vezivanja sorbata. Dodatno, De Jonge i Mittelmejer-Hazeleger (*1996*) su pokazali da prirodne organske materije, kao što su huminske kiseline, imaju veliku mikroporoznost, sa prečnikom pora $< 20 \text{ \AA}$, pa se, dakle, može pretpostaviti da uočena sorpciono-desorpciona histereza može biti i rezultat ireverzibilnog „zarobljavanja“ molekula pentahlorbenzena i lindana u porama prirodne organske materije. Jednom sorbovani molekuli u pore kondenzovanih oblasti organske materije biće teško desorbovani u termodinamički manje povoljnu vodenu sredinu pri istom hemijskom potencijalu kao u fazi sorpcije (*Weber i saradnici, 1998*). Ako se uzme da je poluprečnik pora 10 \AA , može se izračunati zapremina pora od oko 4200 \AA^3 . Zapremina jednog molekula pentahlorbenzena iznosi $526,439 \text{ \AA}^3$, a lindana $565,75 \text{ \AA}^3$, što znači da „ireverzibilno zarobljavanje“ može biti uzrok uočene sorpciono-desorpcione histereze, naročito kod kasnije ekstrahovanih frakcija huminskih kiselina koje imaju izraženiji alifatični karakter, i manji potencijal za ostvarivanje specifičnih interakcija sorbent-sorbat.

Predloženi mehanizam ne može objasniti desorpciju pentahlorbenzena sa dva uzorka humina. Naime, kod uzoraka humina uočen je suprotan trend od uočenog kod huminskih kiselina: molekuli pentahlorbenzena i lindana su lakše bili desorbovani u oblasti nižih koncentracija što je rezultovalo da indeksi histereze rastu sa porastom koncentracije pentahlorbenzena i lindana. Pretpostavlja se da su u oblasti viših koncentracija sorbovani molekuli pentahlorbenzena pritisnuti koncentracionim gradijentom da se raspodeljuju u amorfnim alifatičnim oblastima. Amorfnе nepolarne alifatične oblasti, relativno male gustine, pružaju odlično okruženje za visoko hidrofobne organske molekule, kao što je pentahlorbenzen, putem raspodele. Veoma je značajno i interesantno uočiti da uzorak humina sa višim sadržajem organske materije, HOHu, iako daje sorpcionu izotermu veće nelinearnosti od LOHu, pokazuje sorpciono-desorpcionu histerezu za pentahlorbenzen koja je manje izražena nego što je to očekivano na osnovu podataka iz literature (*Pan i saradnici, 2006*). Međutim, slične rezultate, odnosno izraženo nelinearnu sorpciju i nisku sorpciono-desorpcionu histerezu, dobili su Ran i saradnici (*2002*) koji su ispitivali sorpciju fenantrena na tresetu. Ovo zapažanje sugerise da nelinearna sorpcija dobijena za uzorke humina ne mora obavezno da bude rezultat mehanizma koji uključuje difuziju u pore organske materije, naročito u oblasti niskih koncentracija, već može biti rezultat površinskih interakcija. Površinski vezani molekuli se verovatno desorbuju znatno brže. Međutim, sa porastom koncentracije sorbata, povećani koncentracioni gradijent prouzorkuje da molekuli prodiru dublje u prirodnu organsku materiju izazivajući stvaranje pora u kojima ostaju zarobljeni (*Huang i Weber, 1998*), što će rezultovati izraženijom histerezom. U prilog ovom objašnjenju idu i zapažanja da je desorpcija sa poroznih sorbenata, kao što je aktivni ugalj, u gasnu fazu obično praćena histerezom jer pritisak gasa u fazi adsorpcije forsira molekule gasa da popune pore, dok je desorpcija u uslovima nižih pritisaka gasa spora i termodinamički nije favorizovana (*Weber i Huang, 1998*).

Kod uzorka humina sa nižim sadržajem organskog ugljenika, LOHu, uočena je izraženija sorpciono-desorpciona histereza u poređenju sa uzorkom sa višim sadržajem organskog ugljenika, HOHu. Različito ponašanje uzoraka HOHu i LOHu u desorpciji može se objasniti različitim udelom mineralne

frakcije u ovim uzorcima. Naime, kada je prirodna organska materija zarobljena unutar neorganskog matriksa, što je naročito slučaj kod LOHu (sadržaj pepela iznosi 92,5%), desorpcija će biti spora i rezultovaće izraženijom histerezom (*Holmen i Gschwend, 1997; Huang i Weber, 1998*).

4.2.5. Zaključna razmatranja rezultata sorpcije i desorpcije

Iako nespecifične interakcije (pretežno van der Waalso-ove interakcije) između nepolarnih organskih jedinjenja i prirodnih organskih materija usled hidrofobnih efekata igraju značajnu ulogu u raspodeli specifičnih organskih polutanata, specifične interakcije između sorbata i sorbenta, ukoliko su moguće, takođe doprinose slobodnoj energiji sorpcije. Interakcije, kao što su π - π interakcije, vodonične veze, dipol-dipol i dipol-indukovani dipol, vode obrazovanju specifičnih i orjentisanih interakcija. Uloga specifičnih interakcija u asocijaciji polutanata sa prirodnim organskim materijama je u velikoj meri neistražena.

Za vezivanje nepolarnih organskih jedinjenja za organsku materiju uglavnom su odgovorne hidrofobne interakcije, a pogotovo u uslovima u kojima su karboksilne i hidroksilne grupe protonovane, kao što je slučaj u ovom radu, pa je površinsko naelektrisanje prirodne organske materije neutralisano i time omogućeno uvijanje i formiranje hidrofobnih domena.

Specifične interakcije sa prirodnim organskim materijama su najčešće proučavane za policiklične aromatične ugljovodonike čiji se kondenzovani aromatični prstenovi ponašaju kao jaki elektron donori zahvaljujući elektronski bogatom i polarizabilnom π -sistemu. Značaj π - π interakcija u sorpciji PAH-ova na huminskim supstancama može se naslutiti iz rezultata nekoliko istraživanja koja su pokazala pozitivnu korelaciju između afiniteta ka sorpciji i sadržaja aromatičnih struktura (*Gauthier i saradnici, 1987; Kukkonen i Oikari, 1991; Chin i saradnici, 1997; Nanny i Maza, 2001*). Rezultati ovih istraživanja su objašnjeni specifičnim sorbat-sorbent interakcijama (*Chin i saradnici, 1997*) ili uspostavljanjem jačih van der Waalsovih sila između PAH-ova i aromatičnih struktura (*Gauthier i*

saradnici, 1987). Nedavno su Wijnja i saradnici (2004) istraživali mogućnost formiranja π - π kompleksa fenantrena i jednostavnih molekula sa elektron-akceptorskim osobinama (hinoni i N-heteroaromatični katjoni) kao modelima fragmenata prirodnih organskih materija. Oni su postulirali da se najjače interakcije fenantrena uspostavljaju sa policikličnim aromatičnim jedinicama huminskih supstanci za koje su vezane grupe sa elektron-privlačnim osobinama, a naročito povoljna situacija jeste kada se fenantren nađe u sendviču između dve akceptorske jedinice. Takođe, Zhu i saradnici (2004) su pokazali da su π - π elektron donor-akceptor interakcije favorizovane u uslovima nižih pH vrednosti.

Xu i saradnici (2002) su poredili dve metode za procenu K_{OC} serije 58 hidrofobnih organskih jedinjenja, od kojih se jedan zasniva na matematičkom modelu koji uzima u obzir fizičko-hemijske osobine odabranih organskih jedinjenja, dok je drugi set podataka dobijen eksperimentalnim putem određivanjem koeficijenata raspodele kolonskom hromatografijom na referentnom uzorku zemljišta. Na osnovu dobijenih podataka, autori su zaključili da su veličina molekula i elektron-donorske osobine molekula dva najznačajnija parametra koja utiču na sorpciju i retenciju organskih polutanata u zemljištima, dok su dipolarnost/polarizabilnost i elektron-akceptorske osobine molekula manje značajne.

Shirzadi i saradnici (2008) su primenom NMR spektroskopije proučavali interakcije odabranih pesticida (diflufenpir, acifluorfen, hlorsulfuron) i huminskih kiselina na molekulskom nivou. Rezultati njihovog istraživanja su pokazali da prisustvo halogena u molekulu organskog jedinjenja igra dominantnu ulogu u vezivanju za huminske kiseline. Naime, elektronegativnost i elektronska gustina halogena stvaraju polarne veze koje imaju primarni značaj u vezivanju, ovih u vodi dobro rastvornih pesticida, za huminske kiseline, pri čemu su najverovatniji mehanizmi vezivanja vodonične veze i dipol-dipol interakcije.

Gauthier i saradnici (1987) su postulirali da aromatičnost huminskih supstanci igra značajnu ulogu u vezivanju aromatičnih polutanata jer sa

povećanjem broja konjugovanih veza raste polarizabilnost huminskih supstanci i njihova susceptibilnost ka interakcijama sa aromatičnim jedinjenjima. Chin i saradnici (1997) su postulirali da ne samo struktura huminskih supstanci već i osobine hidrofobnih organskih polutanata imaju važnu ulogu u vezivanju aromatičnih jedinjenja. Tako su aromatična jedinjenja sposobna da se putem π - π interakcija vezuju za aromatične strukture huminskog sorbenta.

U tabeli 4.8 su date specifične osobine odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja koji opisuju osobine molekula, a koji će pomoći u objašnjavanju razlika u ponašanju ispitivanih specifičnih organskih jedinjenja u sorpciono-desorpcionom eksperimentu, odnosno razlike u prirodi interakcija sa huminskim supstancama na molekulskom nivou.

Tabela 4.8. Specifične osobine odabranih hidrofobnih organskih polutanata ^a

Jedinjenje	L_i (m ³ /m ³)	V_i (10 ⁻⁶ m ³ /mol)	B_i	A_i	S_i	Literatura
Lindan	7,467	158	0,68	0,00	0,91	Abraham i sar., 2002
Pentahlorbenzen	6,716	133	0,00	0,00	0,96	Poole i Poole, 1999
Fenantren	7,632	145	0,29	0,00	1,29	Abraham, 1993 i Torres-Lapasio i sar., 2004
Piren	8,833	171	0,29	0,00	1,59	Abraham, 1993 i Abraham i sar., 1994

^a L_i – logaritam koeficijenta raspodele hidrofobnog organskog jedinjenja između heksadekana i vazduha (25 °C, m³/m³)

V_i – McGowan-ova zapremina u jedinicama (cm³/mol)/100

B_i – elektron-donorske osobine molekula

A_i – elektron-akceptorske osobine molekula

S_i – polarizabilnost molekula

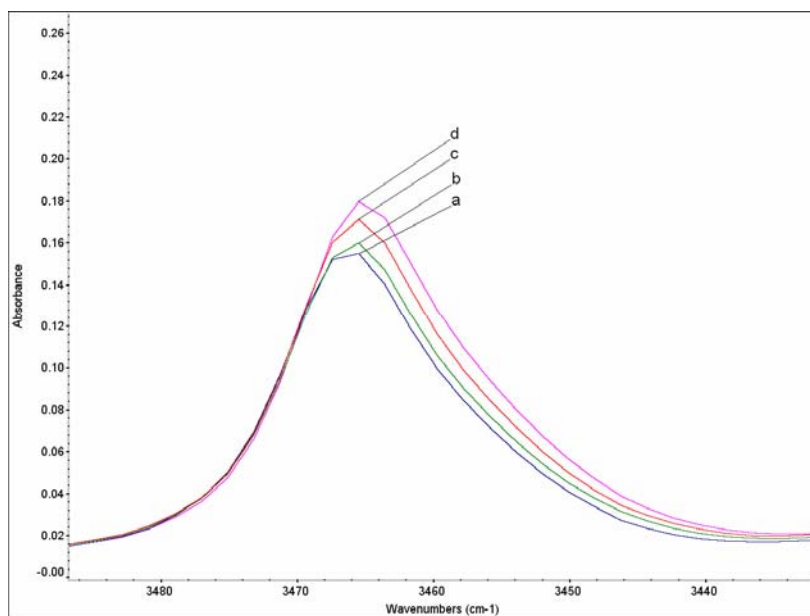
Podaci su dati za dva ispitivana sorbata, lindan i pentahlorobenzen, ali i za dva najčešće proučavana policiklična aromatična ugljovodonika, kako bi se

mogla vršiti poređenja. U tabeli je data molarna zapremina (V_i) koja predstavlja meru sposobnosti molekula da se ugradi u hidrofobne šupljine huminskih supstanci, zatim veličine koje ukazuju na afinitet molekula da formira vodonične veze – A_i koja predstavlja meru elektron-akceptorskih, a B_i elektron-donorskih osobina molekula, te S_i koja predstavlja dipolarnost, odnosno polarizabilnost molekula, odnosno predstavlja sposobnost molekula da stupi u dipol-dipol i dipol-indukovani dipol interakcije.

Lindan nema aromatični sistem koji bi mogao stupiti u interakciju sa konjugovanim π -aromatičnim sistemom huminskog supstrata. Međutim, Abraham i saradnici (2002) su pokazali da se heksahlorcikloheksani ponašaju kao izuzetno jake baze u vodoničnom vezivanju, pa čak u poređenju sa aromatičnim jedinjenjima fenantrenom i pirenom imaju jače elektron-donorske osobine (tabela 4.8), što govori da mogu stupiti u specifične interakcije sa huminskim supstratom, a pre svega sa onim fragmentima prirodnih organskih materija koje imaju elektron-akceptorske osobine. Prirodne organske materije sadrže brojne π -elektron akceptorske grupe, a neki primeri su hinonske strukture, N-heteroaromatični prstenovi u kojima protonovanje ili alkilovanje atoma azota čini π -sistem elektron-akceptorskim, te aromatični prstenovi supstituisani sa više elektron-privlačnih grupa kao što su karbonilne i karboksilne grupe (Schulten, 1995).

Da bi se potvrdili ovi navodi iz literature o heksahlorcikloheksanima kao jakim bazama, primenom FTIR spektroskopije je ispitan binarni sistem lindana i N-metilformamida, kao model fragmenta prirodnih organskih materija sa elektron-akceptorskim osobinama, pri čemu je praćena promena N-H trake N-metilformamida (slika 4.14). Može se uočiti da sa povećanjem koncentracije lindana u sistemu, dolazi do povećanja poluširine N-H trake. Ovo je moguće objasniti time da sa povećanjem koncentracije lindana dolazi do oslobađanja monomera N-metilformamida iz dimera, koji nastaje samoasocijacijom, i formiranja kompleksa N-metilformamid-lindan. Dobijeni kompleks verovatno je veoma niske energije te se u IR spektru ne može videti njegova trake nego se samo uočava pomeranje poluširine trake monomera. Dobijeni rezultati su u skladu sa zapažanjima Sathyanarayana i saradnika (2007) koji su proučavali gustine i viskoznosti binarnih tečnih

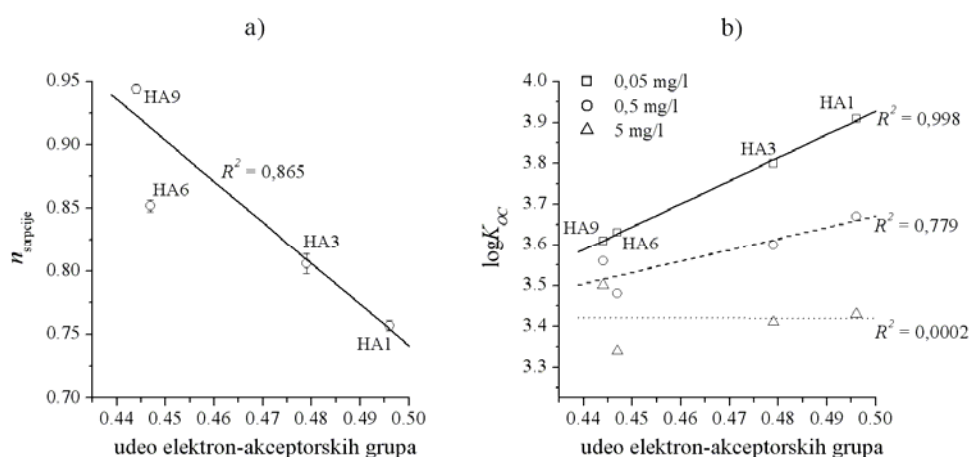
smeša N-metilacetamida i odabranih hloretana (1,2-dihloretan, 1,1,2-trihloretan i 1,1,2,2-tetrahloretan) i hloretena (trihloretena i tetrahloretena). Naime, oni su za binarne smeše N-metilacetamida i hloretana dobili negativne vrednosti za višak molarne zapremine u celom opsegu sastava što su objasnili formiranjem prelaznih kompleksa koji su rezultat uspostavljanja vodoničnih veza C—Cl·····H—N. Pri tome je smanjenje molarne zapremine smeša bilo proporcionalno broju atoma hlora u molekulu hloretana. Stoga, na osnovu dobijenih rezultata u ovom radu i literature (*Sathyannarayana i sar., 2007; Abraham i sar., 2002*) može se pretpostaviti da lindan ima potencijal za uspostavljanje specifičnih interakcija sa elektron-akceptorskim grupama prirodnih organskih materija.



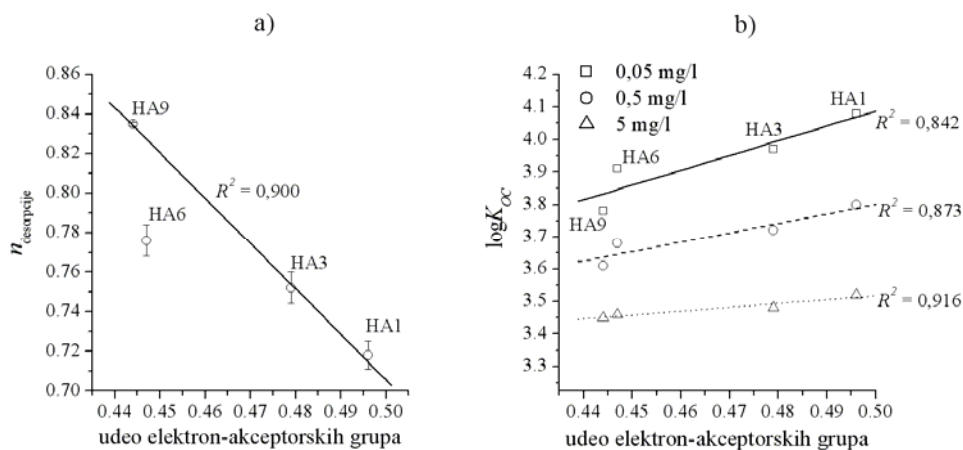
Slika 4.14. N-H traka u IR spektru N-metilformamida i lindana:
 a) čist N-metilformamid, b) N-metilformamid i 0,5 M lindan,
 c) N-metilformamid i 1 M lindan i d) N-metilformamid i 2 M lindan

Procenu sadržaja elektron-akceptorskih grupa izolovanih huminskih kiselina iz jezera Ludaš moguće je učiniti na osnovu FTIR spektara. Iz podataka FTIR spektroskopske analize izračunat je udeo elektron-akceptorskih grupa u prirodnim organskim materijama kao odnos zbira visina traka u oblastima 1720 cm^{-1} , $1660\text{--}1652\text{ cm}^{-1}$ i $1465\text{--}1452\text{ cm}^{-1}$ i zbira visina svih traka u

FTIR spektrima. Dobijene vrednosti za četiri odabrane huminske kiseline korelirane su sa n vrednostima za sorpciju (slika 4.15a) i desorpciju (slika 4.16a), kao i sa afinitetom za sorpciju lindana (slika 4.15b), ali i $\log K_{OC}$ vrednostima izračunatim iz podataka dobijenih za desorpciju lindana (slika 4.16b).



Slika 4.15. Zavisnost sadržaja elektron-akceptorskih grupa i a) nelinearnosti sorpcije i b) $\log K_{OC}$ za sorpciju lindana i četiri odabrane huminske kiseline

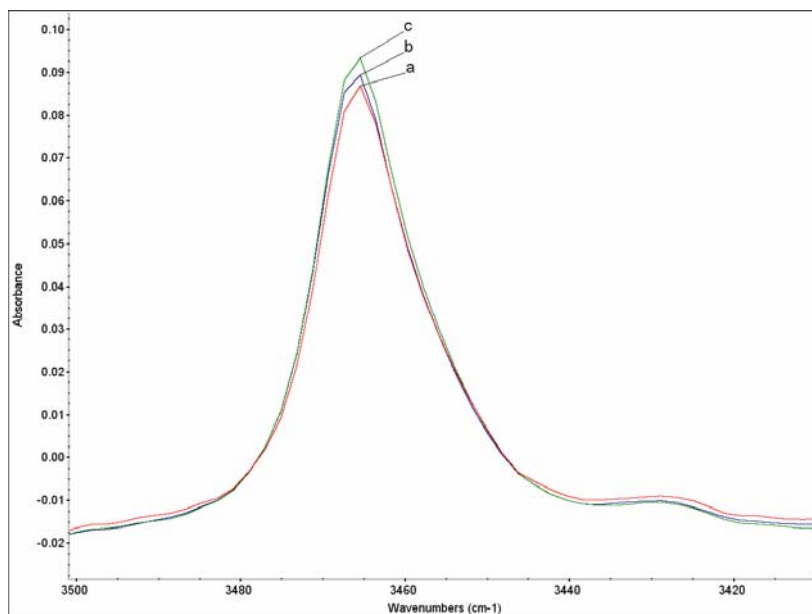


Slika 4.16. Zavisnost sadržaja elektron-akceptorskih grupa i a) nelinearnosti desorpcije i b) $\log K_{OC}$ za desorpciju lindana i četiri odabrane huminske kiseline

Dobijeni rezultati pokazuju dobru korelaciju udela elektron-akceptorskih grupa sa nelinearnošću sorpcije/desorpcije, kao i dobru korelaciju sa afinitetom za sorpciju lindana, naročito u oblasti niskih ($R^2 = 0,998$ i $0,842$) i srednjih ($R^2 = 0,779$ i $0,873$) koncentracija gde u ukupnom procesu sorpcije do izražaja dolazi specifična adsorpcija za visoko energetska vezivna mesta. U oblasti visokih koncentracija, bliskih rastvorljivosti organskog jedinjenja, nisu dobijeni konzistentni rezultati ako uporedimo sorpciju i desorpciju, što je potpuno očekivano jer u ukupnoj sorpciji dominira mehanizam raspodele, za koji su odgovorne nespecifične interakcije sorbata i sorbenta, nad specifičnom sorbent-sorbat adsorpcijom.

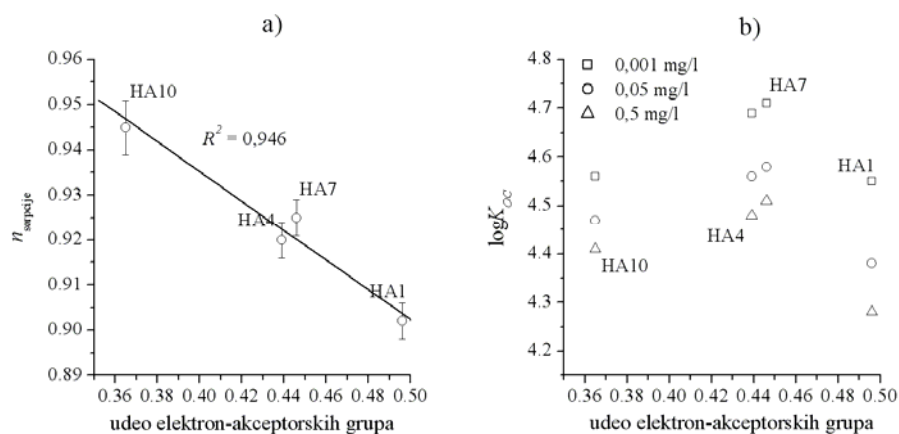
Pentahlorbenzen, za razliku od lindana i drugih najčešće proučavanih aromatičnih jedinjenja, fenantrena i pirena, nema ni elektron-donorske ni elektron-akceptorske osobine (tabela 4.8), što je dodatno potvrđeno FTIR spektroskopskim ispitivanjem smeše pentahlorbenzena i N-metilformamida (slika 4.17). Naime, može se uočiti da promena koncentracije pentahlorbenzena u smeši sa N-metilformamidom nije prouzrokovala promenu u položaju niti poluširini N-H trake, kao što je uočeno u sistemu N-metilformamid-lindan, što ukazuje na to da pentahlorbenzen ima manji potencijal za uspostavljanje specifičnih interakcija. Uprkos prisustvu atoma hlora, koji heksahlorcikloheksanima daju potencijal za uspostavljanje specifičnih C—Cl·····H—N interakcija, i aromatičnog sistema koji pirenu i fenantrenu daje elektron-donorske osobine, pentahlorbenzen može da stupa prvenstveno u nespecifične interakcije sa huminskim supstancama. Dva su razloga za ovo:

- π -aromatični sistem je zaklonjem velikim hlorovim atomima, a
- sposobnost hlorovih atoma da stupe u specifične interakcije sa elektron-akceptorskim grupama, naprimer C—Cl·····H—N, je smanjena jer su atomi hlora, zbog elektron-privlačne prirode koja potiče od njihove elektronegativnosti, delimično zasićeni π -elektronima aromatičnog sistema, pa sveukupno imaju slabije elektron-donorske osobine (*Sathyanarayana i sar., 2007*).

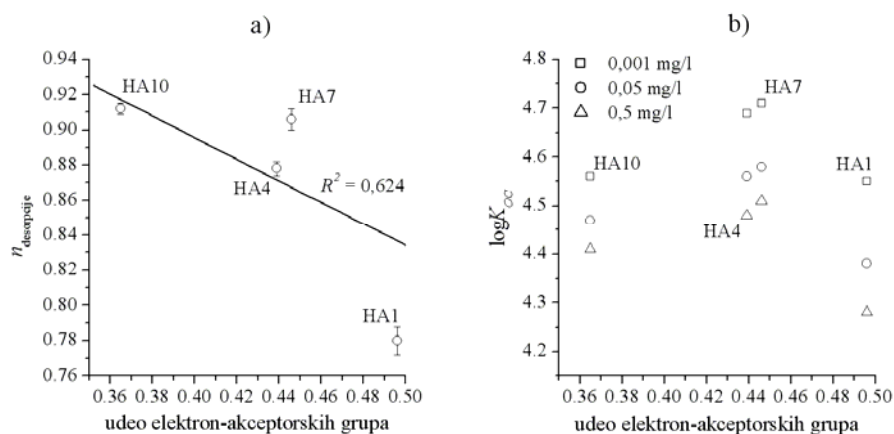


Slika 4.17. N-H traka u IR spektru N-metilformamida i lindana:
 a) N-metilformamid i 1 M pentahlorbenzen, b) N-metilformamid i 0,5 M
 pentahlorbenzen i c) N-metilformamid i 2 M pentahlorbenzen

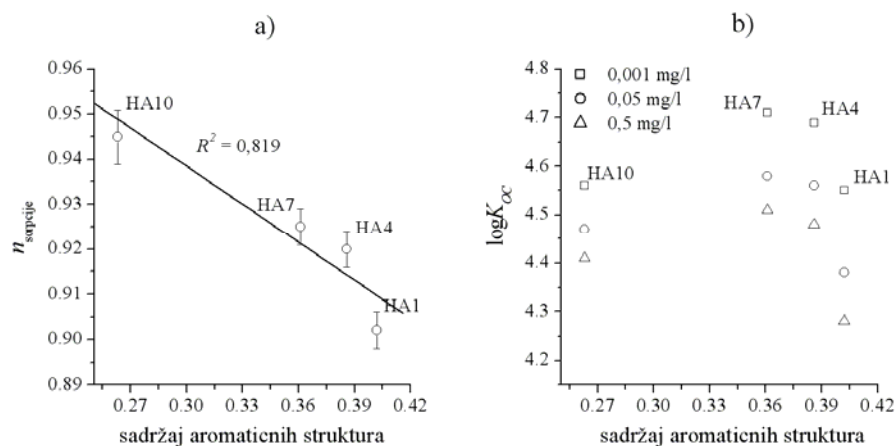
Izostanak korelacije afiniteta za sorpciju pentahlorbenzena i udela elektron-akceptorskih grupa (slike 4.18b i 4.19b), kao i udela aromatičnih struktura (slike 4.20b i 4.21b), i sveukupno viši koeficijenti nelinearnosti dobijeni za sorpciju pentahlorbenzena na huminskim kiselinama ($n > 0,9$) u odnosu na nelinearnost sorpcionih izoterma lindana, ukazuju na to da u ukupnoj sorpciji pentahlorbenzena veći značaj ima mehanizam raspodele i smeštanje molekula pentahlorbenzena u hidrofobne šupljine huminskih kiselina, u odnosu na specifičnu adsorpciju. Ipak, izvesna korelacija nelinearnosti sorpcije i udela aromatičnih struktura (slika 4.20a), dobijenih iz podataka FTIR spektroskopske analize, potvrđuju ranije doneti zaključak o značaju aromatičnih struktura u sorpciji hidrofobnih organskih jedinjenja i ukazuju na mogućnost eventualnog učešća slabih π - π interakcija u sorpciji pentahlorbenzena na prirodnoj organskoj materiji sedimenta. Takođe, izvesna korelacija nelinearnosti sorpcije i udela elektron-akceptorskih grupa (slika 4.18a) ukazuje na mogućnost učešća i drugih specifičnih interakcija u kojima bi π -sistem pentahlorbenzena ili Cl-atomi predstavljali elektron donore.



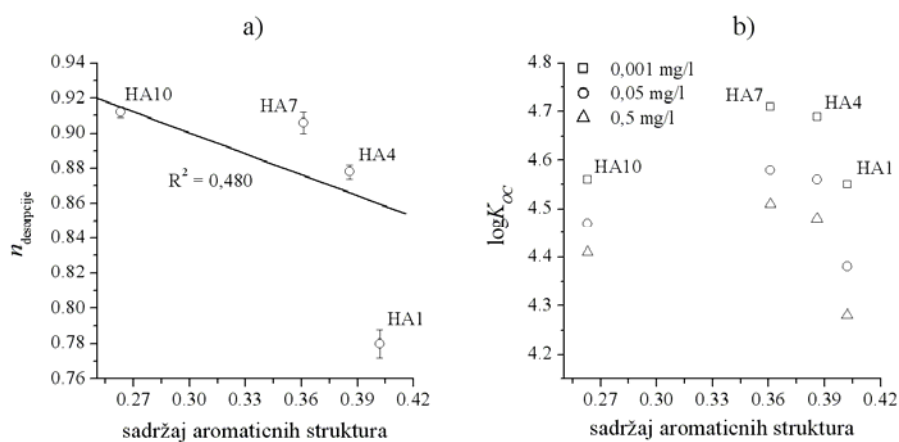
Slika 4.18. Zavisnost sadržaja elektron-akceptorskih grupa i a) nelinearnosti sorpcije i b) $\log K_{OC}$ za sorpciju pentahlorbenzena i četiri odabrane huminske kiseline



Slika 4.19. Zavisnost sadržaja elektron-akceptorskih grupa i a) nelinearnosti desorpcije i b) $\log K_{OC}$ za desorpciju pentahlorbenzena i četiri odabrane huminske kiseline



Slika 4.20. Zavisnost sadržaja aromatičnih struktura i a) nelinearnosti sorpcije i b) $\log K_{OC}$ za sorpciju pentahlorbenzena i četiri odabrane huminske kiseline



Slika 4.21. Zavisnost sadržaja aromatičnih struktura i a) nelinearnosti desorpcije i b) $\log K_{OC}$ za desorpciju pentahlorbenzena i četiri odabrane huminske kiseline

Generalni zaključak ovog dela istraživanja jeste da je ispitivanje desorpcije omogućilo bolje razumevanje mehanizma interakcija huminskih kiselina i ispitivanih organskih jedinjenja, ukazujući na to da su parametri desorpcije korisni za predviđanje njihovog sorpcionog ponašanja na prirodnoj

organskoj materiji sedimenta. Ovo je važno zapažanje s obzirom na to da proces desorpcije određuje sudbinu i ponašanje, a time i (bio)dostupnost, organskih jedinjenja u akvatičnim sistemima, a ima veliki uticaj i na remedijacione procese zagađenih područja, jer je brzina i količina polutanata vezanih na prirodnoj organskoj materiji geosorbenata, koja može biti desorbovana u vodenu fazu i biti dostupna mikroorganizmima, uslovljena prvenstveno procesom desorpcije. Stoga je dalje istraživanje u ovom radu usmereno ka ispitivanju desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta.

4.3. Desorpcija pentahlorbenzena, lindana i pentahloranilina sa sedimenta u odsustvu i posredstvom XAD-4 smole

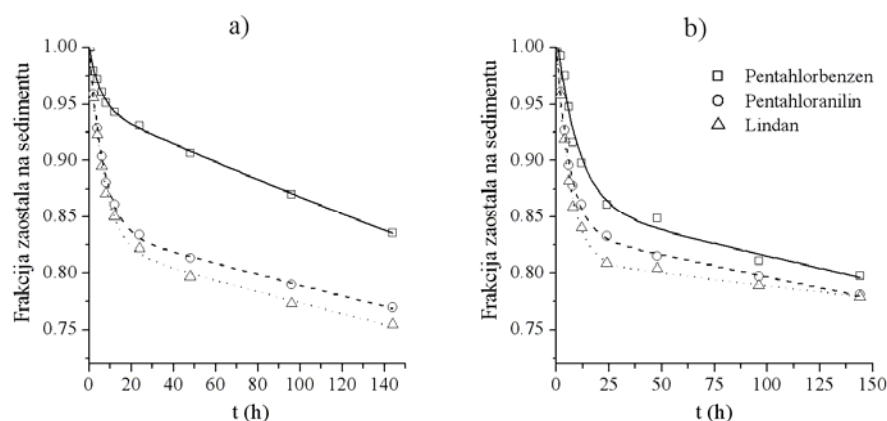
Poznato je da je biodostupna frakcija polutanta ona frakcija koja se može desorbovati ili razgraditi za određeno vreme (*Bonten i sar., 1999*), a da biodostupnost opisuje fenomen zavisnosti bioremedijacije zemljišta zagađenih hidrofobnim organskim jedinjenjima od brzine i stepena desorpcije sa čvrstog matriksa (*Mihelčić i sar., 1993*). Stoga je određivanje potencijala za desorpciju organskih jedinjenja sa sedimenata ključno za procenu rizika od ispoljavanja negativnih ekotoksičnih efekata u akvatičnim sredinama, kao i za procenu bioremedijacionog potencijala zagađenih područja.

Kinetika desorpcije pentahlorbenzena, lindana i pentahloranilina ispitana je u odsustvu i posredstvom XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole sa uzorka ukupnog sedimenta i frakcije manje od 125 μm , kako bi se ispitao uticaj veličine čestica sedimenta na desorpciju odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja. Dodatno, kinetika desorpcije ispitana je za dva vremena uravnotežavanja (15 i 90 dana) u cilju ispitivanja uticaja „starenja“ na desorpciju organskih jedinjenja. Krajnji cilj ovog dela istraživanja jeste određivanje potencijala za korišćenje ove jednostavne i brze metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata.

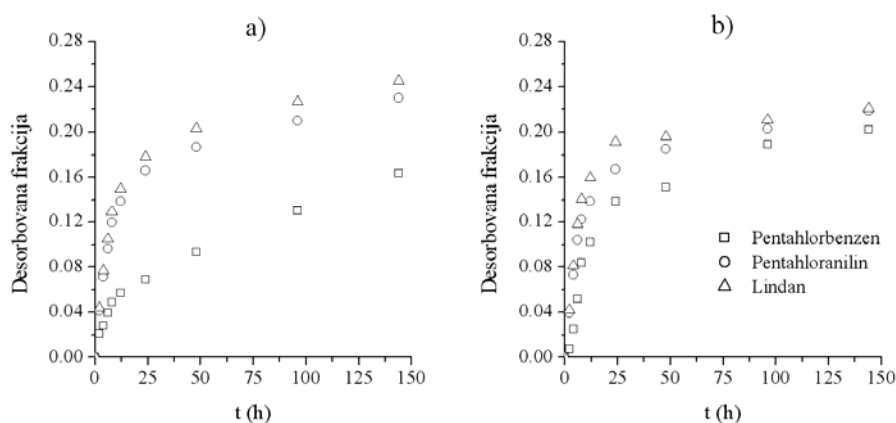
Na slikama 4.22a i 4.22b predstavljene su krive desorpcije ($S_t/S_0 - t$) pentahlorbenzena, pentahloranilina i lindana sa ukupnog sedimenta i frakcije $< 125 \mu\text{m}$ u odsustvu XAD-4 smole. Podaci za konstruisanje kriva desorpcije dobijeni su računski, kumulativnim sabiranjem količine organskih jedinjenja desorbovanih u određenim vremenskim intervalima. Na slici 4.23 predstavljena je zavisnost frakcije jedinjenja desorbovanih sa ispitivanih uzoraka, ukupnog sedimenta i frakcije manje od $125 \mu\text{m}$, od vremena, i to za vreme uravnotežavanja od 15 dana. Na slikama 4.24, 4.25 i 4.26 prikazana je raspodela između sedimenta i XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole, kao i materijalni bilans za pentahlorbenzen, pentahloranilin i lindan, redom, za oba ispitivana vremena uravnotežavanja od 15 i 90 dana. Podaci za konstruisanje kriva desorpcije posredstvom XAD-4 smole, dobijeni su direktnim određivanjem koncentracije organskih jedinjenja u sedimentu koja su zaostala nakon određenog vremena desorpcije.

Krive desorpcije, u odsustvu i posredstvom smole, kao i promene koncentracije odabranih organskih jedinjenja na smoli, pokazuju najveće promene koncentracije tokom prvih 24 h. Koncentracija odabranih organskih jedinjenja na smoli naglo raste, da bi nakon 24 h porast koncentracije bio znatno manje izražen. Nasuprot tome, koncentracije odabranih organskih jedinjenja u sedimentu u odsustvu i u prisustvu XAD-4 smole naglo pada u toku prvih 24 h, nakon čega sledi faza spore desorpcije. Dobijene krive desorpcije pokazuju karakteristično dvofazno ponašanje koje ukazuje na to da se brza faza desorpcije odigrava tokom prvih 24 h, nakon čega počinje mnogo duži period spore desorpcije. Dobijene krive desorpcije su, stoga, fitovane prema dvočlanom modelu desorpcije (jednačina 10 u poglavlju 2.4.5.2.), a krive dobijene nelinearnim fitovanjem su predstavljene na slikama 4.22, 4.24, 4.25 i 4.26. Konstante brzina brze i spore faze desorpcije (k_{brzi} i k_{spori} , redom), kao i udeo organskih jedinjenja u brzo- i sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu organske materije sedimenta u početnom trenutku (F_{brzi} i $F_{spori+veoma\ spori}$, redom), dobijeni nelinearnim fitovanjem prema dvočlanom modelu, za desorpciju u odsustvu i posredstvom XAD-4 smole, date su u tabelama 4.9 i 4.10. U tabelama su data i vremena poluživota ($t_{1/2}$) kako bi se izvršila procena vremena potrebnog za

uspostavljanje ravnoteže za svaku oblast organske materije posebno, u skladu sa pristupom koji su koristili Kukkonen i sar. (2003). U tabeli 4.10 su radi poređenja predstavljeni dostupni literaturni podaci za desorpciju odabranih organskih jedinjenja sa sedimenata posredstvom čvrstih adsorbenata.



Slika 4.22. Kinetika desorpcije pentahlorbenzena, pentahloranilina i lindana za a) ukupni sediment i b) frakciju $< 125 \mu\text{m}>$ za vreme uravnotežavanja od 15 dana u odsustvu XAD-4 smole

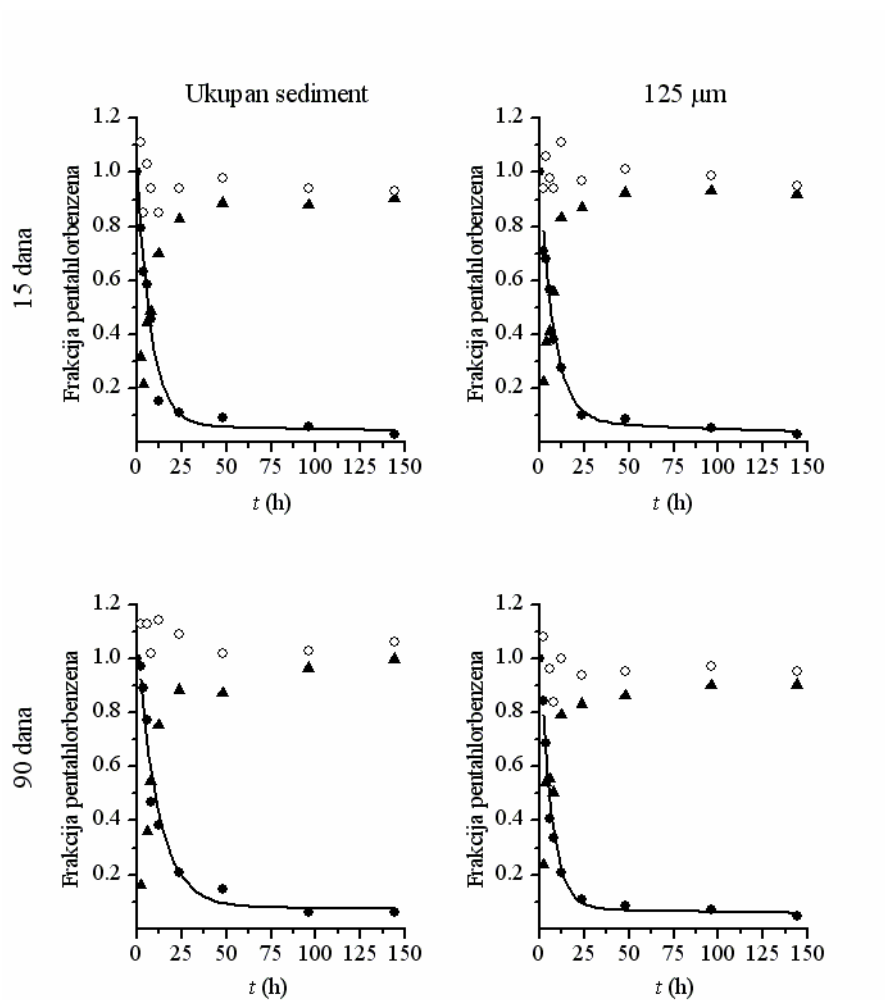


Slika 4.23. Kumulativna frakcija pentahlorbenzena, pentahloranilina i lindana desorbovana u zavisnosti od vremena za a) ukupni sediment i b) frakciju $< 125 \mu\text{m}>$ za vreme uravnotežavanja od 15 dana

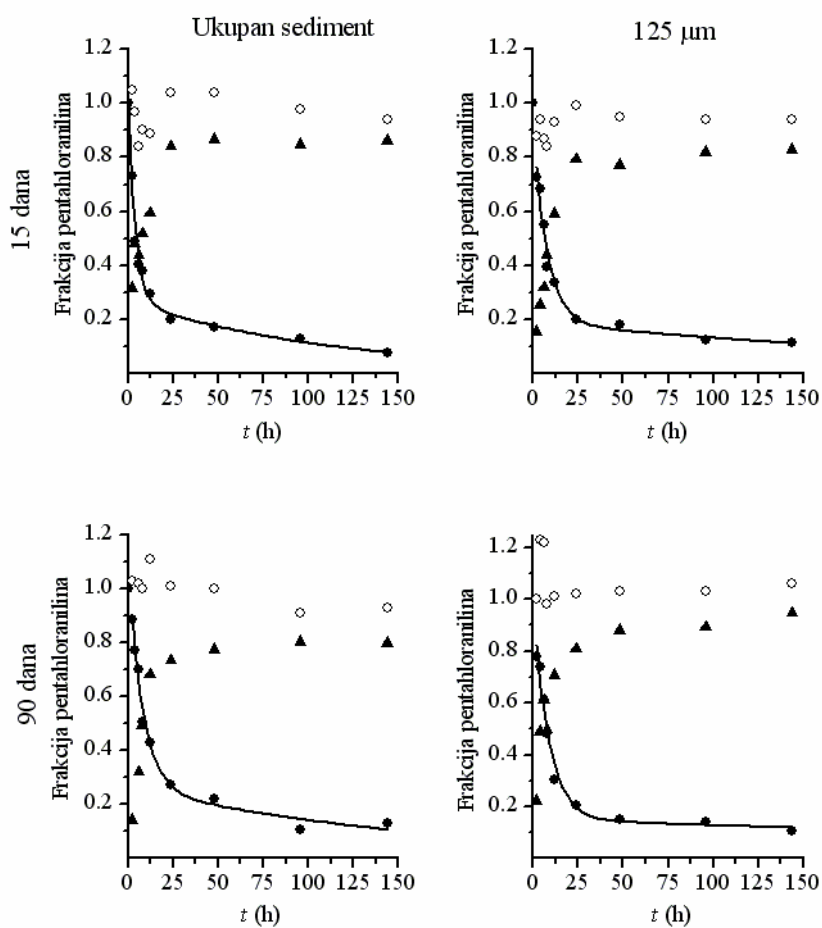
Tabela 4.9. Konstante brzina brze i spore faze desorpcije, vremena poluživota, kao i udeo organskog jedinjenja u brzo- i sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu organske materije sedimenta u početnom trenutku

Uzorak	$k_{brzi} (h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	$k_{spori} (10^{-3} h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	$F_{spori+veoma\ spori} (\%)$	$F_{brzi} (\%)$	R^2
<i>Pentahlorbenzen</i>							
ukupni	0,183 (0,022) ^a	3,78	0,880 (0,030)	788	94,8 (0,24)	5,15 (0,29)	0,999
< 125 μm	0,0948 (0,022)	7,31	0,540 (0,19)	1280	86,0 (1,6)	15,1 (1,7)	0,986
<i>Pentahloranilin</i>							
ukupni	0,145 (0,0060)	4,78	0,600 (0,040)	1160	83,8 (0,28)	16,3 (0,32)	0,999
< 125 μm	0,153 (0,0090)	4,53	0,480 (0,050)	1440	83,6 (0,39)	16,6 (0,46)	0,998
<i>Lindan</i>							
ukupni	0,145 (0,0078)	4,78	0,630 (0,050)	1100	82,4 (0,39)	17,6 (0,45)	0,999
< 125 μm	0,156 (0,011)	4,44	0,280 (0,070)	2480	81,1 (0,54)	19,3 (0,63)	0,997

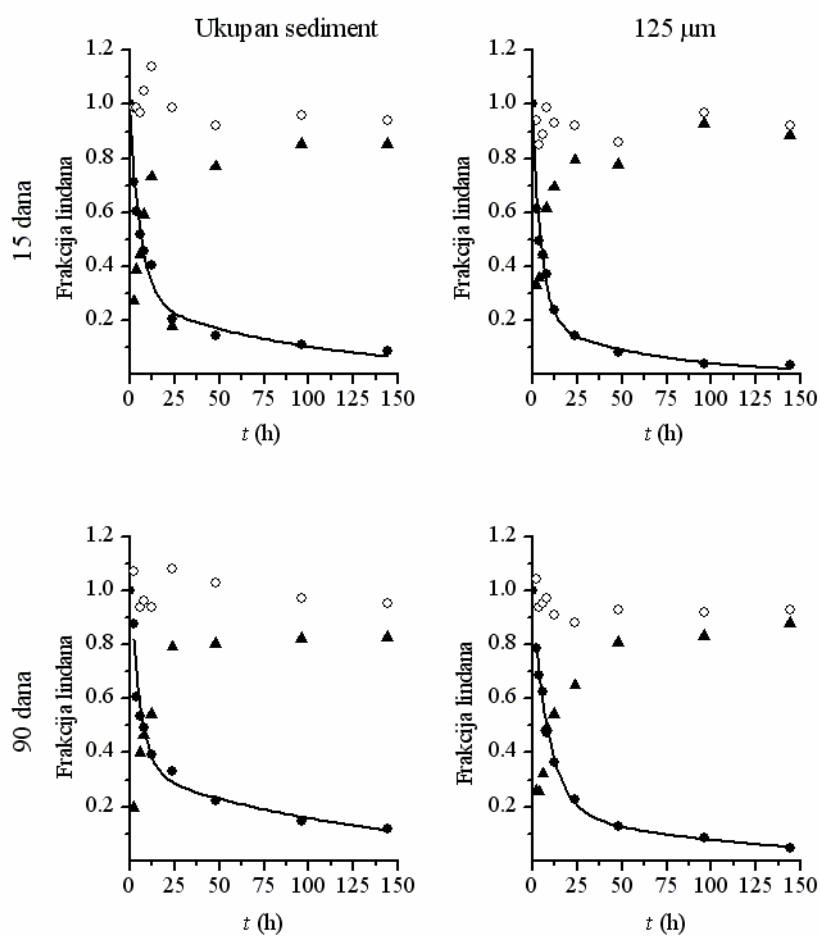
^a – Vrednosti u zagradi predstavljaju standardnu grešku regresije.



Slika 4.24. Kriva desorpcije za pentahlorbenzen za ukupni sediment i frakciju <math>< 125 \mu\text{m}</math> za oba vremena kontakta: frakcija pentahlorbenzena ostala na sedimentu (\bullet), frakcija pentahlorbenzena adsorbovana na smoli (\blacktriangle), materijalni bilans (\circ), najbolji nelinearni fit (—).



Slika 4.25. Kriva desorpcije za pentahloranilin za ukupni sediment i frakciju $< 125 \mu\text{m}$ za oba vremena kontakta: frakcija pentahloranilina ostala na sedimentu (●), frakcija pentahloranilina adsorbovana na smoli (▲), materijalni bilans (○), najbolji nelinearni fit (—).



Slika 4.26. Kriva desorpcije za lindan za ukupni sediment i frakciju $< 125 \mu\text{m}$ za oba vremena kontakta: frakcija lindana ostala na sedimentu (●), frakcija lindana adsorbovana na smoli (▲), materijalni bilans (○), najbolji nelinearni fit (—).

Tabela 4.10. Konstante brzina brze i spore faze desorpcije posredstvom XAD-4 smole, vremena poluživota, kao i udeo organskog jedinjenja u brzo- i sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu organske materije sedimenta u početnom trenutku

Vreme kontakta	Uzorak	$k_{brzi} (h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	$k_{spori} (10^{-3} h^{-1})$	$t_{1/2} (h)$	$F_{spori+veoma spori} (\%)$	$F_{brzi} (\%)$	R^2
<i>Pentahlorbenzen</i>								
15 dana	ukupni	0,125 (0,025) ^a	5,54	2,23 (0,54)	311	6,22 (2,6)	95,1 (3,2)	0,979
	< 125 μm	0,121 (0,021)	5,72	4,59 (1,2)	151	7,88 (1,8)	90,1 (3,0)	0,987
90 dana	ukupni	0,0855 (0,016)	8,11	0,800 (0,044)	866	8,24 (5,1)	90,0 (4,6)	0,964
	< 125 μm	0,150 (0,024)	4,62	1,55 (0,59)	447	7,28 (1,4)	97,3 (2,3)	0,984
Literatura		0,067 (<i>Schrap i sar., 1994</i>); 0,285 – 0,312 (<i>Cornelissen i sar., 1997a</i>)		0,3 – 4,1 (<i>Schrap i sar., 1994</i>); 3,5 – 13 (<i>Karickhoff i Morris, 1985</i>); 2,96 – 4,43 (<i>Cornelissen i sar., 1997a</i>)		2 – 21 ^b (<i>Schrap i sar., 1994</i>); 71 – 78 ^c (<i>Karickhoff i Morris, 1985</i>); 15,2 – 23,8 ^d (<i>Cornelissen i sar., 1997a</i>)		
<i>Pentahloranilin</i>								
15 dana	ukupni	0,254 (0,027)	2,73	8,58 (0,21)	80,8	26,9 (3,0)	73,4 (3,6)	0,995
	< 125 μm	0,147 (0,022)	4,72	4,41 (0,63)	157	20,4 (5,3)	78,1 (5,7)	0,989
90 dana	ukupni	0,107 (0,020)	6,48	5,30 (0,40)	131	23,9 (4,1)	78,6 (7,9)	0,989
	< 125 μm	0,116 (0,017)	5,98	1,70 (0,41)	408	15,1 (5,7)	84,9 (6,0)	0,989
<i>Lindan</i>								
15 dana	ukupni	0,161 (0,031)	4,31	9,82 (1,5)	70,6	27,6 (5,4)	68,6 (7,6)	0,987
	< 125 μm	0,196 (0,043)	3,54	16,1 (3,8)	43,1	19,7 (4,8)	75,1 (7,3)	0,983
90 dana	ukupni	0,178 (0,030)	3,89	7,71 (2,6)	89,9	33,0 (5,4)	68,9 (5,44)	0,990
	< 125 μm	0,120 (0,016)	5,78	10,6 (2,4)	65,4	22,1 (3,3)	76,5 (6,3)	0,996

^a – Vrednosti u zagradi predstavljaju standardnu grešku regresije; ^b – Ravnotežno vreme 3 – 6 dana; ^c – Ravnotežno vreme 15 – 28 dana; ^d – Ravnotežno vreme 2 – 34 dana.

4.3.1. Kinetika desorpcije u odsustvu XAD-4 smole

Konstante brzine prvog reda za desorpciju odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja iz brzo i sporo+veoma-sporo desorbujuće oblasti organske materije, kao i frakcije odabranih organskih jedinjenja u odgovarajućim oblastima u početnom trenutku, za desorpciju u odsustvu čvrstog adsorbenta, date su u tabeli 4.9. Konstante brzina brze faze desorpcije se kreće u opsegu od $0,0948 - 0,183 \text{ h}^{-1}$, a spore faze desorpcije od $0,28 \cdot 10^{-3} - 0,88 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, pokazujući generalno više vrednosti za pentahlorbenzen u odnosu na pentahloranilin i lindan. To znači da se, u odsustvu čvrstog adsorbenta, desorpcija pentahlorbenzena, iz oba tipa oblasti organske materije, odigrava većom brzinom u odnosu na desorpciju pentahloranilina i lindana što ukazuje na moguće razlike u njihovom sorpciono-desorpcionom ponašanju. Frakcija organskih jedinjenja u sporo+veoma sporo-desorbujućoj oblasti organske materije, iz podataka desorpcije u odsustvu čvrstog adsorbenta, se kreće u opsegu od oko 81-95%.

Potencijal za desorpciju u odsustvu čvrstog adsorbenta, koji predstavlja ukupnu količinu jedinjenja desorbovanih sa sedimenta tokom posmatranog vremena (slika 4.23), se u slučaju desorpcije sa ukupnog sedimenta kreće od oko 16% za pentahlorbenzen do oko 25% za lindan, dok se kod frakcije manje od $125 \mu\text{m}$ za sva jedinjenja kreće oko 20%. Ove vrednosti dobro koreliraju sa F_{brzi} za ispitivana organska jedinjenja i oba ispitivana uzorka sedimenta (tabela 4.9), osim za pentahlorbenzen u ukupnom uzorku gde i deo jedinjenja smeštenog u sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu može biti desorbovan pri datim uslovima.

Treba napomenuti, međutim, da desorpcija u odsustvu čvrstog adsorbenta ne daje informaciju o ukupnom potencijalu za desorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta. Naime, desorpcija se bez prisustva adsorbenta u određenom trenutku zaustavlja uspostavljanjem prividne sorpciono-desorpcione ravnoteže kada koncentracija organskog jedinjenja u vodenoj fazi dostigne određeni nivo. Stoga, rezultati eksperimenta pri ovim uslovima ne daju informaciju o ukupnoj potencijalno-(bio)dostupnoj frakciji, već eventualno daju sliku o ponašanju jedinjenja u uslovima neporemećenog

sedimenta i uspostavljene ravnoteže u sistemu sediment/porna voda, odnosno informaciju o direktno-(bio)dostupnoj frakciji organskog jedinjenja. Međutim, u slučaju remećenja postojeće ravnoteže u sistemu sediment/porna voda, kada zagađeni sediment dolazi u kontakt sa površinskom vodom, naprimer pri operacijama izmuljivanja, dobijeni rezultati ne bi dali dobru procenu predviđanja ponašanja organskih jedinjenja. Stoga su izvedeni eksperimenti desorpcije u prisustvu čvrstog adsorbenta, koji ima ulogu beskonačnog rezervoara organskih jedinjenja, čime se postižu uslovi stalnog koncentracionog gradijenta između sedimenta i vodene faze, pa se desorpcija odigrava sve dok postoji potencijal za oslobađanje organskih jedinjenja sa sedimenta. Stoga će rezultati eksperimenta desorpcije u prisustvu XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole dati bolji uvid u ukupnu potencijalnu (bio)dostupnost organskih jedinjenja.

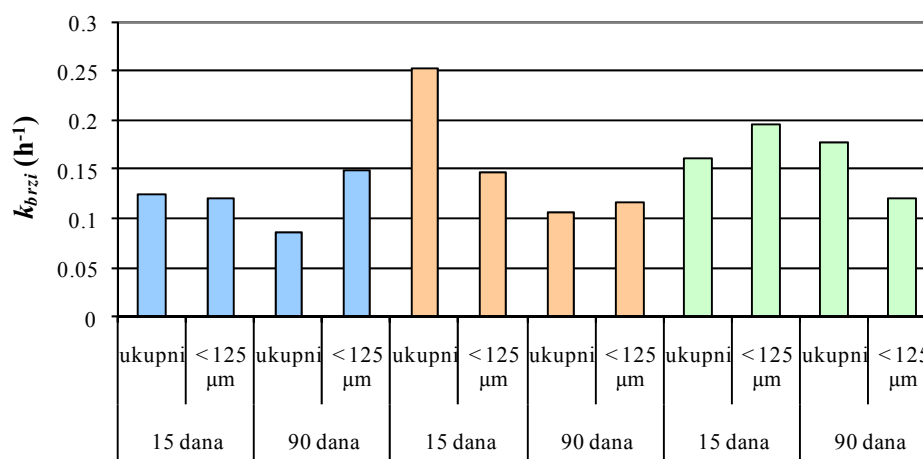
4.3.2. Kinetika desorpcije posredstvom XAD-4 smole

Konstante brzine prvog reda za desorpciju odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja iz brzo- i sporo+veoma-sporo desorbujuće oblasti organske materije, kao i frakcije odabranih organskih jedinjenja u odgovarajućim oblastima u početnom trenutku, za desorpciju posredstvom XAD-4 smole, date su u tabeli 4.10. Konstante brzina brze faze desorpcije se kreću u opsegu od $0,0855 - 0,254 \text{ h}^{-1}$, a spore faze desorpcije od $0,800 \cdot 10^{-3} - 16,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Frakcija organskih jedinjenja u sporo+veoma sporo-desorbujućoj oblasti organske materije se kreće u opsegu od oko 6% za pentahlorbenzen do oko 30% za lindan.

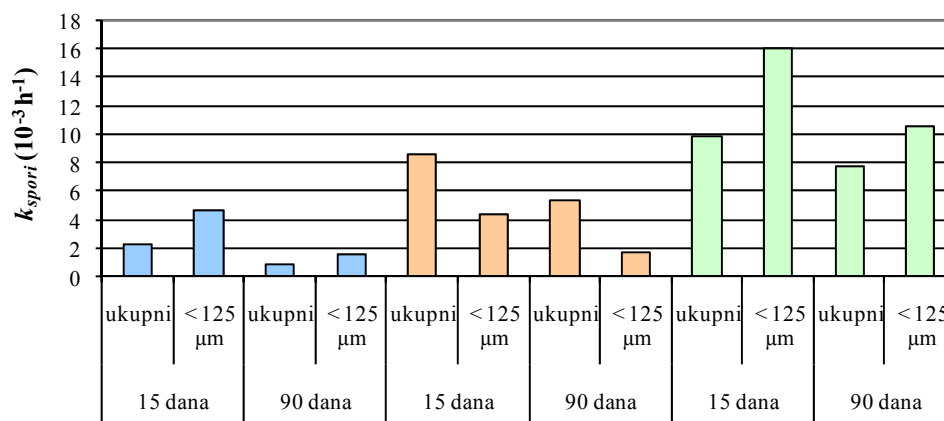
Vrednosti za k_{brzi} , k_{spori} , kao i za $F_{spori+veoma \ spori}$ dobijene za desorpciju pentahlorbenzena sa sedimenta iz jezera Ludaš su u opsegu vrednosti nađenim u literaturi, i pokazuju dobro slaganje, pogotovo ako se uzme u obzir da su u drugim radovima korišćeni drugi čvrsti adsorbenti (pretežno Tenax). Podaci za lindan i pentahloranilin nisu nađeni u literaturi.

Ukupni potencijal za desorpciju posredstvom čvrstog adsorbenta (slike 4.24 – 4.26), koji istovremeno predstavlja meru bioremedijacionog potencijala, je izuzetno visok i kreće se preko 80% za sve uzorke i sva odabrana organska jedinjenja. Rezidualna koncentracija posle 6 dana iznosila je za pentahlorbenzen od 3,1-6,0%, za pentahloranilin od 7,4-12%, a za lindan od 3,4-12%. Ove vrednosti dobro koreliraju sa $F_{spori+veoma\ spori}$ jedino u slučaju pentahlorbenzena, dok kod pentahloranilina i lindana i deo jedinjenja smeštenog u sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu može biti desorbovan pri datim uslovima.

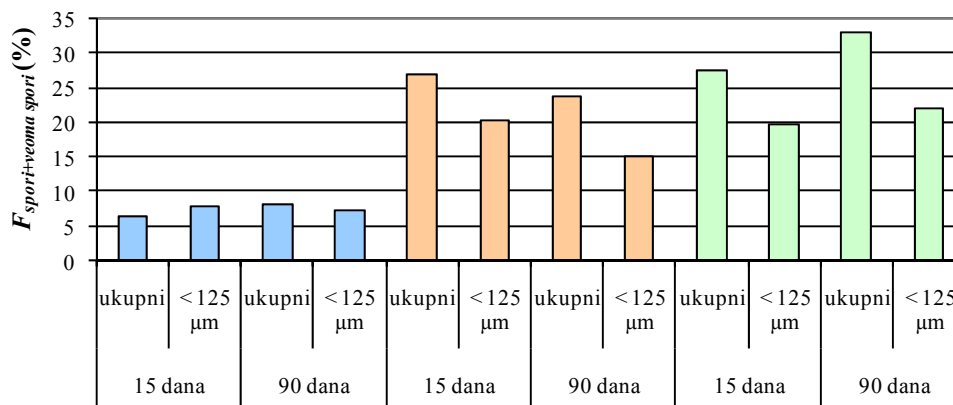
Budući da je desorpcija posredstvom XAD-4 smole izvedena za dva različita vremena uravnotežavanja (15 i 90 dana) i sa dva uzorka sedimenta (ukupni sediment i frakcija < 125 μm), moguće je sagledati uticaj „starenja“ i veličine čestica na brzinu desorpcije, što može dati dalji uvid u mehanizam sorpcije. U cilju lakšeg praćenja rezultata datih u tabeli 4.10 tokom interpretacije, grafički je predstavljena zavisnost k_{brzi} , k_{spori} i $F_{spori+veoma\ spori}$ od veličine čestica sedimenta i vremena uravnotežavanja za sva ispitivana organska jedinjenja (slike 4.27-4.29).



Slika 4.27. Konstante brzine brze faze desorpcije posredstvom XAD-4 smole za ukupni sediment i frakciju < 125 μm za oba vremena kontakta za pentahlorbenzen, pentahloranilin i lindan



Slika 4.28. Konstante brzine spore faze desorpcije posredstvom XAD-4 smole za ukupni sediment i frakciju < 125 μm za oba vremena kontakta za pentahlorbenzen, pentahloranilin i lindan



Slika 4.29. Udeo pentahlorbenzena, pentahloranilina i lindana u sporo+veoma sporo desorbujućem domenu organske materije, za desorpciju posredstvom XAD-4 smole, za ukupni sediment i frakciju < 125 μm za oba vremena kontakta

4.3.2.1. Uticaj „starenja“ na desorpciju

Uopšteno, posmatrajući rezultate kinetike desorpcije, ne može se uočiti generalni trend brzine desorpcije u zavisnosti od vremena uravnotežavanja (vreme kontakta sediment-jedinjenje) za sva ispitivana jedinjenja.

U slučaju pentahlorbenzena, konstante brzine brze faze desorpcije (slika 4.27) se kreću u opsegu od $0,0855 - 0,150 \text{ h}^{-1}$, a konstante brzine spore faze desorpcije (slika 4.28) $0,8 \cdot 10^{-3} - 4,59 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, pokazujući očekivano opadanje sa vremenom kontakta za oba uzorka, izuzev u slučaju konstante brzine brze faze desorpcije za frakciju $< 125 \mu\text{m}$. Može se uočiti da konstanta brzine spore faze desorpcije, k_{spori} , opada sa povećanjem vremena kontakta za uzorak ukupnog sedimenta i frakciju $< 125 \mu\text{m}$ za faktor 2,8 i 3,0, dok $F_{spori+veoma\ spori}$ (slika 4.29) raste za faktor 1,3 za uzorak ukupnog sedimenta, dok se kod frakcije $< 125 \mu\text{m}$ ne može uočiti promena. Kombinacija porasta $F_{spori+veoma\ spori}$ i opadanja k_{spori} može se objasniti difuzijom frakcije organskog jedinjenja iz brzo-desorbujuće oblasti organske materije u sporu+veoma sporu-desorbujuću oblast sa vremenom kontakta (više vrednosti $F_{spori+veoma\ spori}$), pri čemu molekuli pentahlorbenzena dospevaju u unutrašnjost organske materije odakle je njihova desorpcija sporija (niži k_{spori}). Uočeni trend u opadanju konstante brzine spore faze desorpcije i povećanju udela pentahlorbenzena u sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu organske materije sa porastom vremena kontakta u skladu je sa brojnim rezultatima drugih autora koji su uočili opadanje biodostupnosti sa vremenom (naprimer *Kukkonen i Landrum, 1998*).

Kod pentahloranilina nije uočen jasan trend u brzini desorpcije u zavisnosti od vremena kontakta za oba ispitivana uzorka. Konstante brzine brze faze desorpcije se kreću u opsegu od $0,107 - 0,254 \text{ h}^{-1}$ (slika 4.27) pokazujući očekivano opadanje sa vremenom kontakta za faktor 2,4 i 1,3 za uzorak ukupnog sedimenta i frakciju $< 125 \mu\text{m}$. Konstante brzine spore faze desorpcije (slika 4.28) se kreću u opsegu od $1,70 \cdot 10^{-3} - 8,58 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$, i takođe opadaju sa vremenom i to za uzorak ukupnog sedimenta za faktor 1,6, a za frakciju $< 125 \mu\text{m}$ za faktor 2,6. $F_{spori+veoma\ spori}$ (slika 4.29) varira u

uskom opsegu od 15,1 – 26,9%. Moguće objašnjenje za ovakve rezultate za pentahloranilin jeste da se svaka oblast organske materije sedimenta, sa koje se desorpcija odigrava različitim brzinama desorpcije, definiše veoma rano u sorpcionom procesu, tako da povećanje vremena kontakta ne prouzrokuje značajne promene u udelu molekula pentahloranilina u brzo- i sporo+veoma-sporo-desorbujućoj oblasti organske materije što su uočili i *Kukkonen i saradnici* (2003). A razlog za ovakvo ponašanje može biti sposobnost pentahloranilina da stupa u specifične interakcije sa reaktivnim grupama prirodne organske materije sedimenta (npr. karbonilnim) što molekule pentahloranilina može činiti manje pokretljivim i manje podložnim difuziji u unutrašnjost organske materije.

Kod lindana konstante brzine brze faze desorpcije se kreću u opsegu od $0,120 - 0,196 \text{ h}^{-1}$ (slika 4.27), a konstante brzine spore faze desorpcije $7,71 \cdot 10^{-3} - 16,1 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ (slika 4.28), pokazujući očekivano opadanje sa vremenom kontakta za oba uzorka. Vrednosti za $F_{\text{spori+veoma spori}}$ (slika 4.29) se nalaze u opsegu od 19,7 – 33,0%. Ako se odgovarajuće oblasti organske materije posmatraju odvojeno može se primetiti da se $F_{\text{spori+veoma spori}}$ veoma malo menja sa povećanjem vremena kontakta. Objašnjenje za pojavu da se obe oblasti organske materije sedimenta formiraju veoma rano u sorpcionom procesu je isto kao i kod pentahloranilina. Naime, lindan se ponaša kao izuzetno jaka baza u vodoničnom vezivanju (*Abraham i sar., 2002*), što znači da može stupiti u specifične interakcije sa prirodnom organskom materijom, a pre svega sa onim fragmentima koji imaju elektron-akceptorske osobine što može prouzrokovati njegovu malu pokretljivost.

Zanimljivo je uočiti da je promena $F_{\text{spori+veoma spori}}$ za sva ispitivana jedinjenja mala u poređenju sa razlikom u vremenu kontakta između 15 i 90 dana koja je šestostruka. Slično su zapazili i *Cornelissen i saradnici (2000b)* koji su pratili kinetiku desorpcije polihlorovanih bifenila i hlorbenzena posle 14 i 63 dana kontakta između sedimenta i dodatih organskih jedinjenja (faktor porasta do 1,3), dok su isti autori u ranijim eksperimentima (*Cornelissen i sar., 1997a*), kada su proučavali kinetiku desorpcije hlorbenzena, policikličnih aromatičnih ugljovodonika i polihlorovanih

bifenila nakon 2 i 34 dana kontakta, uočili nešto izraženiju razliku u porastu $F_{spori+veoma\ spori}$ (faktor porasta je bio i do 3 puta). Ovakvi rezultati, koji ukazuju na izraženiji efekat “starenja” između 2 i 34 dana nego između 14 i 63 dana kontakta, su u skladu i sa zapažanjima Cousins i saradnika (1998) koji su pokazali da koeficijent raspodele zemljište-vazduh za polihlorovane bifenile raste između 3 i 83 dana kontakta, nakon čega ostaje nepromenjen tokom perioda od 309 dana. Takođe, drugi eksperiment u istom radu je pokazao da postoji razlika u brzini sorpcije između sorpcionih eksperimenata u kojima su polihlorovani bifenili dodavani u laboratoriji i eksperimentima sa istorijski zagađenim zemljištima tokom prvih 14 dana, nakon čega razlika nestaje. Dobijeni rezultati su u skladu i sa zapažanjima Cornelissen-a i saradnika (2000c), koji su pokazali da spora faza sorpcije dostiže ravnotežu (preko 99%) nakon 2-4 nedelje, čak i pri niskim koncentracijama organskog jedinjenja. Svi ovi rezultati pokazuju da se najveći deo spore faze sorpcionog procesa odigrava u prvih nekoliko dana ili nedelja kontakta organskog jedinjenja i geosorbenta.

Neki autori za opisivanje desorpcije organskih jedinjenja sa geosorbentata koriste tročlane modele (Kukkonen i sar., 2003), u kojima razlikuju brzo-, sporo- i veoma sporo-desorbujuću oblast organske materije. Iako nije zapažen značajan porast $F_{spori+veoma\ spori}$ tokom vremena, a jeste zapaženo opadanje k_{spori} (koji u ovom radu predstavlja zbir konstanti brzina desorpcije iz sporo- i veoma sporo-desorbujuće oblasti organske materije), znači da se tokom posmatranog vremena dešava preuređenje u ovim dvema oblastima, odnosno molekuli organskog jedinjenja prelaze iz sporo- u veoma sporo-desorbujuću oblast, što prouzrokuje uočeno opadanje k_{spori} .

Koristeći petostruko vreme poluživota ($5 \cdot t_{1/2}$, $t_{1/2} = \ln 2/k$) može se proceniti vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže (97%) za svaku oblast organske materije posebno (Kukkonen i sar., 2003). Na osnovu izračunatih vrednosti, može se doći do sledećih zaključaka:

- Ravnoteža se u brzo-desorbujućoj oblasti organske materije postiže čak i za kraće vreme kontakta od 15 dana (ravnoteža se uspostavlja u prvih 48 h). Najduže vreme neophodno za uspostavljanje ravnoteže u ovoj oblasti organske materije potrebno je za pentahlorbenzen i ono

se nalazi u opsegu od 23,1 do 40,6 h, dok kod pentahloranilina i lindana ono iznosi 13,6 – 32,4 h i 17,7 – 28,9 h.

- Za sporo+veoma sporo-desorbujuću oblast organske materije, ove vrednosti se kreću u opsegu 755 – 4330 h (31 – 180 dana) za pentahlorbenzen, 404 – 2040 h (17 – 85 dana) za pentahloranilin i 216 – 450 h (9 – 19 dana) za lindan. To znači da je čak i veoma spora oblast organske materije u ravnoteži za vreme uravnotežavanja od 90 dana u slučaju pentahloranilina i lindana jer se petostruka vremena poluživota kreću u opsegu 17 – 85 dana i 9 – 19 dana za pentahloranilin i lindan, redom. Petostruka vremena poluživota se za pentahlorbenzen, za ovu oblast organske materije, kreću u opsegu od 31 – 180 dana, što znači da sporo+veoma sporo-desorbujuća oblast organske materije nije u ravnoteži čak ni za duže vreme kontakta od 90 dana. Moguće je da se ravnoteža u ovoj oblasti organske materije nikada i ne postiže, naročito u realnim uslovima u biološki aktivnim slojevima sedimenata, budući da se mnogi uslovi mogu promeniti u toku perioda od pola godine. Dodatno, treba uočiti da rezultati dobijeni u ovom radu pokazuju da se samo mali udeo pentahlorbenzena nalazi u sporo+veoma sporo-desorbujućoj oblasti organske materije. Nasuprot tome, rezultati brojnih studija pokazuju da se kod istorijski zagađenih sedimenata preko 90% jedinjenja može naći u sporo+veoma sporo-desorbujućoj oblasti organske materije (*Cornelissen i sar., 1997c; Ten Hulscher i sar., 1999*). To pokazuje da je proces “starenja” veoma spor i da može da traje veoma dugo (i do nekoliko meseci, pa i godina). Stoga, parametri desorpcije koji se mogu naći u literaturi mogu samo okvirno ukazati na potencijal za desorpciju nekog organskog polutanta, ali ne mogu dati predviđanja u pogledu uticaja „starenja“, odnosno vremena kontakta organskog polutanta i geosorbenta, na potencijal za desorpciju. Prema tome, desorpcioni potencijal, kao surogat (bio)dostupnosti, mora biti određen svaki put kada se želi dati tačna procena (bio)dostupnosti organskih jedinjenja sa specifičnog geosorbenta.

Različit mehanizam interakcije, odnosno vrsta uspostavljene veze, sa organskom materijom sedimenta može objasniti i različito ponašanje pentahloranilina i lindana u odnosu na pentahlorbenzen. Male promene za $F_{spori+veoma\ spori}$ pentahloranilina i lindana moguće je objasniti specifičnom interakcijom sa reaktivnim grupama organske materije sedimenta što molekule pentahloranilina i lindana čini manje pokretljivim i manje podložnim premeštanju iz brzo- u sporo+veoma sporo-desorbujuću oblast organske materije tokom vremena.

4.3.2.2. Uticaj veličine čestica sedimenta na desorpciju

Ako difuzija određuje sporu desorpciju, za očekivati je da k_{spori} zavisi od veličine čestica, i to na taj način da veće čestice imaju niže vrednosti za k_{spori} nego manje čestice. Ovakva zavisnost se naročito očekuje kod sedimenata u kojima organska materija gradi homogene oblasti. U studijama koje su koristile modele difuzije (*Brusseau i Rao, 1991; Brusseau i sar., 1991*), pretpostavlja se da se brzo-desorbujuća frakcija organskog jedinjenja nalazi zapravo na spoljašnjim delovima (površinama) čestica sedimenta, dok se sporo-desorbujuća frakcija nalazi u unutrašnjosti čestica, pa se tokom desorpcije sporo oslobađa zbog usporene difuzije iz unutrašnjosti čestice sedimenta. Diskusija o mogućnosti da je spora difuzija mehanizam spore desorpcije, ograničena je na usporenu difuziju kroz organsku materiju sedimenta budući da ona predstavlja najvažniju fazu u sveukupnoj sorpciji organskih jedinjenja. Nasuprot modelu difuzije, nalazi se mehanizam spore desorpcije sa ograničenog broja visoko energetske mesta u kondenzovanoj oblasti organske materije sedimenta (*Huang i sar., 1997; Weber i Huang, 1996*).

U slučaju pentahlorbenzena, konstante brzine brze faze desorpcije pokazuju porast sa smanjivanjem veličine čestica za vreme kontakta od 90 dana za faktor 1,9, dok kod ravnotežnog vremena od 15 dana nije uočena očekivana razlika (slika 4.27). Konstante brzine spore faze desorpcije rastu sa smanjivanjem veličine čestica za faktor približno 2 za oba vremena uravnotežavanja (slika 4.28), pokazujući očekivano ponašanje ako se

pretpostavi model difuzije. Kod lindana konstante brzine spore faze desorpcije pokazuju porast sa smanjivanjem veličine čestica za faktor 1,6 i 1,4 (slika 4.28), a konstante brzine brze faze desorpcije za faktor 1,2 za 15 dana (slika 4.27), što je u skladu sa modelom difuzije. Kod pentahloranilina se može uočiti da konstante brzine brze i spore faze desorpcije opadaju sa smanjenjem veličine čestica što je u suprotnosti sa očekivanim ako se pretpostavi model difuzije.

Odsustvo dosledne veze između veličine čestica i k_{spori} za sva ispitivana jedinjenja ukazuje na to da difuzija verovatno nije jedini mehanizam spore desorpcije organskih jedinjenja sa sedimenta. Za odsustvo dosledne veze između veličine čestica i k_{spori} mogu postojati dva razloga:

- ograničena difuzija u organskoj materiji nije uzrok spore desorpcije, i
- organska materija formira manje homogene oblasti, odnosno formira mikrooblasti u mineralnoj fazi ili čini prevlaku na mineralima. U tom slučaju, ograničena difuzija u organskoj materiji se ne odigrava na nivou cele čestice, pa veličina čestice nije u korelaciji sa sporom desorpcijom, čak i kada je ograničena difuzija uzrok spore desorpcije (*Cornelissen i sar., 1999*).

Budući da u slučaju rezultata predstavljenih u ovom radu nije uočena doslednost u ponašanju različitih organskih jedinjenja, drugi razlog verovatno nije razlog za odsustvo očekivane korelacije između veličine čestica i k_{spori} . Stoga, razloge za odstupanje od modela difuzije treba potražiti u drugim mogućim mehanizmima spore desorpcije, a pre svega u mehanizmu spore desorpcije sa ograničenog broja visoko energetskih mesta u kondenzovanoj oblasti organske materije sedimenta (*Huang i sar., 1997; Weber i Huang, 1996*). Ispitivana organska jedinjenja se odlikuju različitim mehanizmima stupanja u interakcije sa organskom materijom sedimenta što može biti uzrok uočenih razlika u dobijenim rezultatima.

Pentahlorbenzen ima najmanji potencijal da stupa u specifične interakcije, pa zahvaljujući nespecifičnim hidrofobnim interakcijama može lakše da podleže difuziji u unutrašnjost organske materije, tokom vremena. Lindan

ima izvestan potencijal za stupanje u slabe specifične interakcije (pretežno C—Cl·····H—N vodonične veze), dok pentahloranilin može da formira čak i kovalentene veze sa reaktivnim funkcionalnim grupama prirodne organske materije (naprimer karbonilnim grupama). Dobijeni rezultati pokazuju da se pentahlorbenzen i lindan ponašaju u skladu sa modelom difuzije, za razliku od pentahloranilina koji pokazuje potpuno odstupanje od difuzionog mehanizma. Moguće objašnjenje za ponašanje pentahloranilina jeste da sa smanjivanjem veličine čestica raste specifična površina, a time i potencijal za formiranje specifičnih interakcija sa površinskim reaktivnim grupama, što će prouzrokovati sporiju desorpciju kod čestica manje veličine i veće specifične površine. Prema tome, mehanizam desorpcije ne zavisi samo od prirode organske materije, već i od mehanizma interakcije, odnosno vrste uspostavljene veze između organskog jedinjenja i geosorbenta.

U literaturi ne postoji saglasnost oko toga da li se model radijalne difuzije može primeniti za opisivanje desorpcije ili ne. Wu i Gschwend (1986), Steinberg i saradnici (1987), Ball i Roberts (1991), kao i Grathwohl i Reinhard (1993) uspešno su primenili model radijalne difuzije za opisivanje kinetike desorpcije. Međutim, Farrell i Reinhard (1994) su uočili da ovaj model nije odgovarajući za opisivanje brze i spore desorpcije sa sedimenata, a do istog zaključka su došli i Cornelissen i saradnici (1997a) koji su ispitivali kinetiku desorpcije hlorbenzena, PAH-ova i PCB-a. Brojne studije su pokazale da je malo verovatno da spora difuzija kroz organsku materiju predstavlja jedino objašnjenje za fenomen spore desorpcije. Tako su npr. Pignatello i saradnici (1993), kao i Brusseau i Rao (1991) i Brusseau i saradnici (1991) koristili kombinovani model koji predviđa da se jedna frakcija organskog jedinjenja nalazi u ravnoteži sa koncentracijom u vodi, dok je za preostalu frakciju primenjena jednačina radijalne difuzije. Chang i saradnici (1997) su pokazali da spora sorpcija u prirodnim sorbentima nije u potpunosti posledica difuzije, što su zaključili na osnovu procene da je vreme potrebno za difuziju organskog jedinjenja kroz presovane diskove huminskih kiselina debljine 0,03 – 1 µm reda veličine nekoliko sekundi, previše kratko bi se difuzijom objasnila desorpcija koja traje mesecima, pa i godinama. Dodatno, postojanje efekta zasićenja za sporo-desorbujuću oblast organske materije ne može da se objasni samo sporom difuzijom (*Kan i*

sar., 1997; Huang i sar., 1997; Xing i sar., 1996). Zbog sličnosti uočene između sorpcije na organskoj materiji i sorpcije na polimerima, postavljena je hipoteza da su sorpciona mesta odgovorna za sporu sorpciju analogna šupljinama u „staklastim“ oblastima polimera (*Xing i sar., 1996*) koje predstavljaju relativno nefleksibilne, mikrokristalne oblasti organske materije (*Huang i sar., 1997; Weber i Huang, 1996*). Dodatno, predloženo je da organska materija može da pretrpi preuređenje nakon sorpcije organskog jedinjenja vezujući ga na taj način jače (*Kan i sar., 1997*). Takođe, sve ove studije, kao i rezultati dobijeni u ovom radu, ukazuju na alternativno objašnjenje za sporu desorpciju u vidu sporog oslobađanja jedinjenja sa visoko energetske sorpcionih mesta na organskoj materiji. Tačne osobine ovih sorpcionih mesta, u pogledu njihove veličine i hemijske strukture, nisu poznate.

Najverovatnije je da je spora desorpcija prouzrokovana kombinacijom specifične sorpcije za visoko-energetska mesta i spore difuzije. Dodatno, parametri desorpcije za određeno organsko jedinjenje nađeni u literaturi ne mogu predvideti uticaj „starenja“, odnosno vremena kontakta organskog polutanta i specifičnog geosorbenta, na potencijal za desorpciju. Stoga, zbog specifičnosti svakog pojedinačnog uzorka sedimenta, koja proizilazi iz specifične strukture organske materije i „starosti“ sedimenta, desorpcioni potencijal kao surogat biodostupnosti mora biti određen svaki put kada se želi dati njegova procena.

4.3.3. Jednostavna XAD-4 ekstrakcija kao metod procene dostupnosti organskih jedinjenja sa sedimenta

Poređenjem brzo-desorbujuće frakcije organskih jedinjenja sa frakcijama organskih jedinjenja desorbovanih nakon određenog vremena može se izvršiti procena mogućnosti korišćenja jednostavne XAD-4 desorpcije kao metoda procene dostupnosti organskih jedinjenja sa sedimenta. Ovo se zasniva na pretpostavci da se u brzo-desorbujućem domenu organske materije sedimenta nalazi ona frakcija organskog jedinjenja koja je dostupna za ispoljavanje toksičnosti.

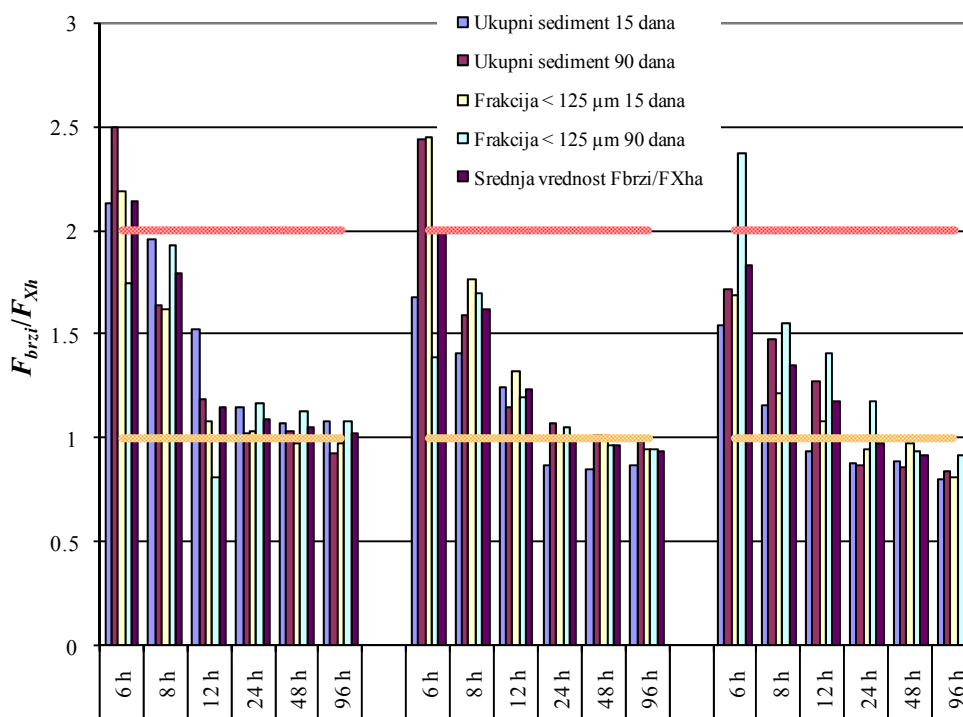
U tabeli 4.11 su dati odnosi brzo desorbujuće frakcije organskih jedinjenja (F_{brzi}), koji su dobijeni nelinearnim fitovanjem kriva desorpcije prema nelinearnom dvočlanom modelu desorpcije, i frakcija organskih jedinjenja desorbovanih posle 6 h (F_{6h}), 8 h (F_{8h}), 12 h (F_{12h}), 24 h (F_{24h}), 48 h (F_{48h}) i 96 h (F_{96h}). U tabeli su takođe date srednje vrednosti odgovarajućih odnosa F_{brzi}/F_{Xh} (gde X predstavlja 6, 8, 12, 24, 48 ili 96 h).

Tabela 4.11. Odnos brzo-desorbujuće frakcije organskih jedinjenja (F_{brzi}) i frakcija organskih jedinjenja desorbovanih posle 6 h, 8 h, 12 h, 24 h, 48 h i 96 h desorpcije

	Ukupni sediment		Frakcija < 125 μm		Srednja vrednost F_{brzi}/F_{Xh}^a
	15 dana	90 dana	15 dana	90 dana	
<i>Pentahlorbenzen</i>					
F_{brzi}/F_{6h}	2,13	2,50	2,19	1,75	2,14
F_{brzi}/F_{8h}	1,96	1,64	1,62	1,93	1,79
F_{brzi}/F_{12h}	1,52	1,19	1,08	0,81	1,15
F_{brzi}/F_{24h}	1,15	1,02	1,03	1,17	1,09
F_{brzi}/F_{48h}	1,07	1,03	0,97	1,13	1,05
F_{brzi}/F_{96h}	1,08	0,93	0,97	1,08	1,02
<i>Pentahloranilin</i>					
F_{brzi}/F_{6h}	1,68	2,44	2,45	1,39	1,99
F_{brzi}/F_{8h}	1,41	1,59	1,77	1,70	1,62
F_{brzi}/F_{12h}	1,24	1,15	1,32	1,20	1,23
F_{brzi}/F_{24h}	0,87	1,07	0,98	1,05	0,99
F_{brzi}/F_{48h}	0,85	1,01	1,01	0,96	0,96
F_{brzi}/F_{96h}	0,87	0,98	0,95	0,95	0,94
<i>Lindan</i>					
F_{brzi}/F_{6h}	1,54	1,72	1,69	2,37	1,83
F_{brzi}/F_{8h}	1,16	1,48	1,22	1,55	1,35
F_{brzi}/F_{12h}	0,94	1,27	1,08	1,41	1,18
F_{brzi}/F_{24h}	0,88	0,87	0,95	1,18	0,97
F_{brzi}/F_{48h}	0,89	0,86	0,97	0,94	0,92
F_{brzi}/F_{96h}	0,80	0,84	0,81	0,92	0,84

^a – X = 6, 8, 12, 24, 48 ili 96 h

Radi bolje preglednosti, rezultati odnosa F_{brzi}/F_{Xh} za sva jedinjenja za oba uzorka i vremena uravnotežavanja su predstavljeni grafički na slici 4.30.



Slika 4.30. Odnos F_{brzi}/F_{Xh} za sva jedinjenja za oba uzorka i vremena uravnotežavanja

Rezultati pokazuju da:

- desorpcija posle 6 h, 8 h i 12 h nije dovoljna da ukloni frakciju organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu organske materije jer su F_{6h} , F_{8h} i F_{12h} mali u poređenju sa F_{brzi} pa su dobijeni odnosi značajno veći od 1 (srednje vrednosti F_{brzi}/F_{Xh} za pentahlorbenzen, pentahloranilin i lindan za 6 h, 8 h i 12 h desorpcije se kreću, redom, u opsegu 1,15-2,14, 1,23-1,99 i 1,18-1,83);
- desorpcija posle 48 h i 96 h uklanja ne samo frakciju organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu organske materije, već i deo frakcije koji se nalazi u sporo-desorbujućem domenu, jer su F_{48h} i

F_{96h} veći u poređenju od F_{brzi} pa su dobijeni odnosi značajno manji od 1, osim u slučaju pentahlorbenzena kod kojeg ni 96 h desorpcije nije dovoljno da ukloni frakciju koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije (srednje vrednosti F_{brzi}/F_{Xh} za pentahloranilin za 48 h i 96 h desorpcije iznose, redom, 0,96 i 0,64, a za lindan 0,92 i 0,84);

- desorpcija posle 24 h daje vrednosti za F_{brzi}/F_{24h} koje su najbliže vrednosti 1, što znači da se nakon 24 h desorpcije uklanja upravo frakcija organskog jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije. Jedino u slučaju pentahlorbenzena dalja desorpcija, posle 24 h, rezultuje daljim, ali sporim, uklanjanjem frakcije organskog jedinjenja u brzo-desorbujućem domenu.

Može se uočiti i sledeće: za sva ispitivana organska jedinjenja i za oba uzorka sedimenta (ukupni i frakciju manju od 125 μm) i oba vremena uravnotežavanja (15 i 90 dana) dobija se srednja vrednost F_{brzi}/F_{6h} od 1,99. To znači da se šestočasovnom desorpcijom posredstvom XAD-4 smole sa sedimenta desorbuje otprilike polovina brzo-desorbujuće frakcije organskih jedinjenja. Isto su uočili i Cornelissen i saradnici (2001) koji su proučavali desorpciju hlorovanih benzena, polihlorovanih bifenila i policikličnih aromatičnih ugljovodonika sa istorijski zagađenih sedimenata posredstvom Tenax-a.

Sveukupno gledano, na osnovu rezultata dobijenih za oba uzorka za oba ravnotežna vremena i za sva odabrana organska jedinjenja može se zaključiti da se za procenu potencijalne (bio)dostupne frakcije organskih jedinjenja može koristiti jednostavna desorpcija u prisustvu XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole i to na dva načina:

1. tokom 24 časa, kada frakcija koja se desorbuje odgovara frakciji jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije, ili
2. tokom 6 časova, kada frakcija koja se desorbuje odgovara polovini one frakcije jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije.

5. ZAKLJUČAK

Prirodna organska materija zemljišta/sedimenata predstavlja glavnu oblast za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja, a njene osobine utiču na stepen retencije i konsekventnu (bio)dostupnost organskih jedinjenja. Da bi se procenio ekotoksikološki rizik zagađenih zemljišta/sedimenata po okolinu, dizajnirala odgovarajuća strategija remedijacije ili predvidela sudbina i transport organskih polutanata u zagađenim zonama, neophodno je razumevanje mehanizma sorpcije i desorpcije na nivou mehanizma uspostavljenih veza. Poseban problem u karakterizaciji zemljišta/sedimenata, u slučaju procene rizika i bioremedijacionog potencijala, predstavlja korišćenje ukupnih koncentracija polutanata u zemljištima/sedimentima, pa je od izuzetnog značaja razvoj jednostavnih i brzih hemijskih testova za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata.

Istraživanja predstavljena u ovom radu imala su dva glavna pravca:

1. Ispitivanje sorpcije i desorpcije odabranih hidrofobnih organskih polutanata, pentahlorbenzena i lindana, na sekvencijalno ekstrahovanim huminskim kiselinama i huminima iz jednog uzorka sedimenta u cilju pronalaženja veze između strukturnih karakteristika izolovanih huminskih kiselina i humina i sorpcionih i desorpcionih parametara. Afinitet za sorpciju, nelinearnost izoterma i prividna sorpciono-desorpciona histereza korelirani su sa podacima dobijenim iz elementarne i FTIR spektroskopske analize. Proučavanje sorpcije/desorpcije odabranih organskih jedinjenja na frakcijama organske materije izolovanim iz istog uzorka sedimenta imalo je za cilj izvođenje pouzdanijih zaključaka o značaju pojedinih konstituenata prirodnih organskih materija u sorpciji organskih polutanata.
2. Ispitivanje desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta u cilju daljeg proučavanja mehanizma sorpcije, kao i proučavanja uticaja veličine čestica i vremena uravnotežavanja na brzinu desorpcije. Cilj je bio ispitati kinetiku desorpcije tri odabrana hidrofobna organska jedinjenja, pentahlorbenzena, lindana i

pentahloranilina, posredstvom čvrstog adsorbenta, XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole, u cilju određivanja potencijala za korišćenje ove jednostavne i brze metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata.

Rezultati istraživanja sprovedenih u ovom radu se mogu sumirati na sledeći način:

1. Ispitivanje sorpcije i desorpcije odabranih hidrofobnih organskih polutanata, pentahlorbenzena i lindana, na sekvencijalno ekstrahovanim huminskim kiselinama, huminima i sedimentu.
 - a. Podaci elementarnog sastava i FTIR spektroskopske analize sekvencijalno ekstrahovanih huminskih kiselina i humina pokazuju da se izolovane frakcije prirodne organske materije jezera Ludaš strukturno i hemijski razlikuju. Rezultati ukazuju na to da huminske kiseline i humini koji su ekstrahovani u kasnijim fazama sekvencijalne ekstrakcije sadrže više alifatičnih oblasti u odnosu na ranije ekstrahovane frakcije, što je potvrđeno porastom H/C atomskog odnosa i odnosa visina alifatičnih i aromatičnih traka u FTIR spektrima.
 - b. Za izvođenje eksperimenta sorpcije i desorpcije pentahlorbenzena i lindana izabrane su po četiri frakcije huminskih kiselina, obe frakcije humina i sediment. Prema rezultatima elementarne i FTIR spektroskopske analize, izabrani sorbenti se hemijski i strukturno dovoljno razlikuju da se mogu očekivati merljive razlike u sorpcionom ponašanju. Svi ispitivani sorbenti dali su nelinearne izoterme, pa je za opisivanje sorpcije i desorpcije korišćen Freundlich-ov model. Dobijeni poredak nelinearnosti za sorpciju pentahlorbenzena, HA1 (0,902) > HA4 (0,920) \approx HA7 (0,925) > HA10 (0,945), i lindana, HA1 (0,757) > HA3 (0,806) > HA6 (0,852) > HA9 (0,944), podržava ulogu i značaj aromatičnih struktura u sorpciji hidrofobnih organskih

jedinjenja i u skladu je sa stepenom kondenzacije prirodne organske materije zemljišta/sedimenata. Uzorci humina su se ponašali različito u poređenju sa huminskim kiselinama u sorpcionim eksperimentima, pa su uprkos višem sadržaju alifatičnih oblasti u organskoj materiji pokazali veću nelinearnost za sorpciju pentahlorbenzena i lindana u poređenju sa huminskim kiselinama. Rezultati dobijeni za uzorke humina ukazuju da mineralna materija može imati veoma važnu indirektnu ulogu u sorpciji pentahlorbenzena. Naime, interakcijom organske materije sa mineralnom fazom nastaju kristalno-amorfni kompleksi, zbog čega prvih nekoliko molekulskih slojeva amorfne oblasti organske materije može podleći preuređenju u kondenzovane forme. Ove novostvorene kondenzovane oblasti mogu prouzrokovati povećanje nelinearne sorpcije.

Afinitet za sorpciju pentahlorbenzena pokazao je pozitivnu korelaciju između $\log K_{OC}$ vrednosti dobijenih iz podataka sorpcije i alifatičnosti, ali negativnu za $\log K_{OC}$ vrednosti dobijene iz podataka desorpcije i alifatičnosti. Uočena kontradiktornost kod pentahlorbenzena se može objasniti na sledeći način: pozitivna korelacija između $\log K_{OC}$ vrednosti dobijenih iz podataka sorpcije i alifatičnosti ukazuje na to da alifatične strukture čine amorfnu oblast prirodne organske materije, pružajući pogodan nepolarni medijum za raspodelu hidrofobnih organskih jedinjenja, zbog čega sa porastom njihovog udela raste ukupna količina vezanog pentahlorbenzena. Ovo je u skladu sa dobijenim redosledom nelinearnosti za sorpciju i desorpciju pentahlorbenzena na izolovanim huminskim kiselinama. Međutim, desorpcija iz alifatičnih oblasti je laka, i upućuje na zaključak da je prividna ireverzibilnost sorpcije, odnosno retencija pentahlorbenzena na prirodnoj organskoj materiji, kontrolisana aromatičnim strukturama koje prema tome čine kondenzovanu oblast organske materije. U slučaju lindana uočava se pozitivna korelacija između $\log K_{OC}$ vrednosti iz

podataka sorpcije i desorpcije i aromatičnosti, što potvrđuje značaj aromatičnih struktura u sorpciji organskih jedinjenja. Rezultati dobijeni za humine izolovane iz površinskog sedimenta jezera Ludaš, pokazuju povećan afinitet hidrofobnih organskih jedinjenja za sorpciju na huminu i sugerišu da je sorpcioni proces uslovljen promenama u fizičkoj konformaciji organske materije na takav način da je ona pristupačnija da učestvuje u sorpciji. Dakle, povećana površina prirodne organske materije u kombinaciji sa povećanim alifatičnim karakterom organske materije, može biti uzrok većem afinitetu za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja.

- c. Proučavanje prividne sorpciono-desorpcione histereze dalo je dalji uvid u mehanizam sorpcije. Prividna sorpciono-desorpciona histereza postoji, manje ili više izražena, kod svih sorbenata i za oba izabrana organska jedinjenja. Sorpciono-desorpciona histereza za pentahlorbenzen i lindan je izraženija kod huminskih kiselina nego kod humina, pri čemu kod svih uzoraka huminskih kiselina desorpcija raste sa porastom koncentracije pentahlorbenzena i lindana, na šta ukazuje opadajući trend HI sa porastom ravnotežnih koncentracija. Predloženi mehanizam jeste da se pri nižim koncentracijama pentahlorbenzena i lindana prvo popune sorpciona mesta u kondenzovanoj aromatičnoj oblasti, a tek potom pri višim koncentracijama sorpciona mesta u amorfnim alifatičnim oblastima, što prouzrokuje izraženiju histerezu u oblasti nižih koncentracija.

Predloženi mehanizam ne može objasniti desorpciju pentahlorbenzena i lindana sa dva uzorka humina. Naime, kod uzoraka humina uočen je suprotan trend od onog kod huminskih kiselina: molekuli pentahlorbenzena i lindana su lakše bili desorbovani u oblasti nižih koncentracija, što je rezultovalo da indeksi histereze rastu sa porastom koncentracije pentahlorbenzena i lindana. Pretpostavlja se da su u oblasti viših koncentracija sorbovani molekuli

pentahlorbenzena pritisnuti koncentracionim gradijentom da se raspodeljuju u amorfnim alifatičnim oblastima koje pružaju odlično okruženje za raspodelu hidrofobnih organskih molekula. Ovo zapažanje sugerise da nelinearna sorpcija dobijena za uzorke humina ne mora obavezno da bude rezultat mehanizma koji uključuje difuziju u pore organske materije, naročito u oblasti niskih koncentracija, već može biti rezultat površinskih interakcija. Površinski vezani molekuli se verovatno desorbuju znatno brže. Međutim, sa porastom koncentracije sorbata, povećani koncentracioni gradijent prouzorkuje da molekuli prodiru dublje u prirodnu organsku materiju izazivajući stvaranje pora u kojima ostaju zarobljeni, što će rezultovati izraženijom histerezom.

- d. Dalji uvid u mehanizam sorpcije dalo je sagledavanje mogućnosti uspostavljanja specifičnih interakcija odabranih organskih jedinjenja sa odabranim geosorbentima uzimajući u obzir odgovarajuće molekulske deskriptore odabranih organskih jedinjenja. Lindan nema aromatični sistem koji bi mogao stupiti u interakciju sa konjugovanim π -aromatičnim sistemom huminskog supstrata, ali FTIR spektroskopsko istraživanje pokazuje da se lindan ponaša kao baza u vodoničnom vezivanju, pa može stupiti u specifične interakcije sa huminskim supstratom, a pre svega sa onim fragmentima prirodnih organskih materija koje imaju elektron-akceptorske osobine. Dobijena korelacija udela elektron-akceptorskih grupa iz FTIR spektroskopskih podataka sa nelinearnošću sorpcije/desorpcije, kao i dobra korelaciju sa afinitetom za sorpciju lindana, naročito u oblasti niskih ($R^2 = 0,998$ i $0,842$) i srednjih ($R^2 = 0,779$ i $0,873$) koncentracija, gde u ukupnom procesu sorpcije do izražaja dolazi specifična adsorpcija za visoko-energetska vezivna mesta. Rezultati FTIR spektroskopskog proučavanja interakcije lindana i N-metilformamida, kao model elektron-akceptorske grupe prirodnih organskih materija, su potvrdila

moćnost formiranja specifičnih C—Cl····H—N interakcija u slučaju lindana. Pentahlorbenzen, za razliku od lindana, nema ni elektron-donorske ni elektron-akceptorske osobine. Uprkos prisustvu atoma hlora, koji heksahlorcikloheksanima daju potencijal za uspostavljanje specifičnih C—Cl····H—N interakcija, i aromatičnog sistema koji bi mogao dati elektron-donorske osobine, pentahlorbenzen može da stupa prvenstveno u nespecifične interakcije sa huminskim supstancama. Dva su razloga za ovo: (1) π -aromatični sistem je zaklonjem velikim hlorovim atomima i (2) sposobnost hlorovih atoma da stupe u specifične interakcije C—Cl····H—N je smanjena jer su atomi hlora, zbog elektron-privlačne prirode koja potiče od njihove elektronegativnosti, delimično zasićeni π -elektronima aromatičnog sistema, pa sveukupno imaju slabije elektron-donorske osobine. Izostanak korelacije afiniteta za sorpciju pentahlorbenzena i udela elektron-akceptorskih grupa i udela aromatičnih struktura, kao i sveukupno viši koeficijenti nelinearnosti dobijeni za sorpciju pentahlorbenzena na huminskim kiselinama ($n > 0,9$) u odnosu na nelinearnost sorpcionih izoterma lindana, ukazuju na to da u ukupnoj sorpciji pentahlorbenzena veći značaj ima mehanizam raspodele i smeštanje molekula pentahlorbenzena u hidrofobne šupljine huminskih kiselina, u odnosu na specifičnu adsorpciju.

2. Ispitivanje mogućnosti primene desorpcije sedimenta posredstvom čvrstog adsorbenta, XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole, u cilju određivanja potencijala za korišćenje ove jednostavne i brze metode za procenu (bio)dostupnosti organskih polutanata. Desorpcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja ispitana je sa uzorka ukupnog sedimenta i frakcije manje od 125 μm kako bi se utvrdio uticaj veličine čestica sedimenta na sorpciono ponašanje. Kinetika desorpcije pentahlorbenzena, lindana i pentahloranilina (koji je nastao abiotičkom redukcijom iz pentahlornitrobenzena

tokom perioda uravnotežavanja) posredstvom čvrstog adsorbenta ispitana je za dva vremena uravnotežavanja (15 i 90 dana) u cilju ispitivanja uticaja „starenja“ na sorpciju odabranih organskih jedinjenja.

- a. Dobijene krive desorpcije pokazuju karakteristično dvofazno ponašanje koje ukazuje na to da se brza faza desorpcije odigrava tokom prvih 24 h, nakon čega počinje mnogo duži period spore desorpcije. Konstante brzina brze i spore faze desorpcije (k_{brzi} i k_{spori} , redom), kao i udeo organskih jedinjenja u brzo- i sporo+veoma sporo-desorbujućem domenu organske materije sedimenta u početnom trenutku (F_{brzi} i $F_{spori+veoma\ spori}$, redom), dobijeni su nelinearnim fitovanjem prema dvočlanom modelu. Konstante brzina brze faze desorpcije se kreće u opsegu od $0,0855 - 0,254\ h^{-1}$, a spore faze desorpcije od $0,800 \cdot 10^{-3} - 16,1^{-3}\ h^{-1}$. Frakcija organskih jedinjenja u sporo+veoma sporo-desorbujućoj oblasti organske materije se kreće u opsegu od oko 6% za pentahlorbenzen do oko 30% za lindan. Vrednosti za k_{brzi} , k_{spori} , kao i za $F_{spori+veoma\ spori}$ dobijene za desorpciju pentahlorbenzena sa sedimenta iz jezera Ludaš su u opsegu vrednosti nađenim u literaturi, i pokazuju dobro slaganje, pogotovo ako se uzme u obzir da su u drugim radovima korišćeni drugi čvrsti adsorbenti (pretežno Tenax). Podaci za lindan i pentahloranilin nisu nađeni u literaturi.
- b. Rezultati pokazuju da su vrednosti za k_{spori} za pentahloranilin i lindan generalno više od vrednosti za pentahlorbenzen, dok su promene $F_{spori+veoma\ spori}$ za sva ispitivana jedinjenja mala u poređenju sa razlikom u vremenu kontakta između 15 i 90 dana koja je šestostruka. Rezultati pokazuju da parametri desorpcije ne mogu dati predviđanja u pogledu uticaja „starenja“, odnosno vremena kontakta organskog polutanta i geosorbenta, na potencijal za desorpciju. Stoga, za pažljivo i precizno opisivanje ponašanja nekog organskog polutanta i specifičnog geosorbenta, desorpcioni potencijal kao surogat

biodostupnosti mora biti određen svaki put kada se želi dati procena biodostupnosti. Rezultati ispitivanja veličine čestica na kinetiku desorpcije pokazuju da se pentahlorbenzen u najvećoj meri ponaša u skladu sa modelom difuzije. Razlog za to može biti to što pentahlorbenzen ima najmanji potencijal da stupa u specifične interakcije, pa zahvaljujući hidrofobnim interakcijama može lakše da podlegne difuziji u unutrašnjost organske materije, tokom vremena. Mogućnost stupanja u specifične interakcije sa reaktivnim grupama organske materije sedimenta, molekule pentahloranilina i lindana čini manje pokretljivim i manje podložnim premeštanju iz brzo- u sporo+veoma sporo-desorbujuću oblast organske materije tokom vremena. Prema tome, mehanizam desorpcije ne zavisi samo od prirode organske materije, već i od mehanizma interakcije, odnosno vrste uspostavljene veze između organskog jedinjenja i geosorbenta. Ovi zaključci su u skladu sa istraživanjima sorpcije/desorpcije pentahlorbenzena i lindana u prvom delu ove teze.

- c. Sveukupno gledano, na osnovu rezultata dobijenih za oba uzorka za oba ravnotežna vremena i za sva odabrana organska jedinjenja može se zaključiti da se za procenu potencijalne (bio)dostupne frakcije organskih jedinjenja može koristiti jednostavna desorpcija u prisustvu XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole i to na dva načina: (1) ekstrakcijom sedimenta tokom 24 časa, kada frakcija koja se desorbuje odgovara frakciji jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije, ili (2) ekstrakcijom tokom 6 časova, kada frakcija koja se desorbuje odgovara polovini one frakcije jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije.

Rezultati dobijeni u ovom radu doprineli su boljem razumevanju mehanizma sorpcije i desorpcije hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji sedimenta čije osobine utiču na stepen retencije i (bio)dostupnost organskih jedinjenja u sistemima sediment-voda. Zaključeno je da i aromatične i alifatične oblasti prirodne organske materije imaju značajnu ulogu u mehanizmu sorpcije: povećana aromatičnost prouzrokuje veću nelinearnost za sorpciju pentahlorbenzena i lindana na huminskim kiselinama, dok nepolarne polimetilenske oblasti pružaju pogodan medijum za njihovu raspodelu. Predložen je mehanizam sorpcije po kojem se pri nižim koncentracijama pentahlorbenzena i lindana prvo popune sorpciona mesta u kondenzovanoj aromatičnoj oblasti organske materije, a tek potom pri višim koncentracijama sorpciona mesta u amorfnim alifatičnim oblastima. Rezultati FTIR spektroskopskih istraživanja interakcija odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa N-metilformamidom, modelom fragmenta prirodnih organskih materija, potvrđuju predloženi mehanizam. Rezultati dobijeni za uzorke humina, koji pokazuju povećan afinitet hidrofobnih organskih jedinjenja za sorpciju i izraženiju nelinearnost sorpcionih izoterma, ukazuju da mineralna materija može imati veoma važnu indirektnu ulogu u sorpciji pentahlorbenzena i sugerišu da je sorpcioni proces uslovljen promenama u fizičkoj konformaciji organske materije. Dobijeni rezultati ukazuju na kompleksnu strukturu prirodne organske materije zemljišta/sedimenta, ali i na to da mehanizam sorpcije ne zavisi samo od prirode organske materije, već i od mehanizma interakcije između organskog jedinjenja i geosorbenta. Ovaj zaključak potvrđuju rezultati eksperimenta desorpcije odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja sa sedimenta posredstvom čvrstog adsorbenta, XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole. Dodatno, rezultati ovog eksperimenta pokazuju da se desorpcija u prisustvu XAD-4 smole može koristiti kao jednostavna metoda za procenu potencijalne (bio)dostupne frakcije organskih jedinjenja u sistemima sediment-voda.

6. SUMMARY

Natural organic matter of soil/sediment make the main region for sorption of hydrophobic organic compounds, and its properties influence the degree of retention and, consequently, (bio)availability of organic compounds. In order to assess the ecotoxicological risks of contaminated soils/sediments to the environment and design the appropriate remediation strategy or predict the fate and transport of organic pollutants in contaminated zones, it is necessary to understand the mechanisms of sorption/desorption at the level of the mechanism of established bonds. A special problem in the characterization of soils/sediments in the case of risk assessment and bioremediation potential presents the use of total concentrations of pollutants in soils/sediments, so that it is of extreme significance to develop simple and fast chemical tests for the assessment of (bio)availability of organic pollutants.

The investigations presented in this work were performed in two main directions:

1. Study of the sorption and desorption of selected hydrophobic organic pollutants, pentachlorobenzene and lindane, on sequentially extracted humic acids and humins from a single sediment sample with the aim of finding the relationship between the structural characteristics of the isolated humic acids and humin and sorption and desorption parameters. Sorption affinity, nonlinearity of isotherms, and apparent sorption-desorption hysteresis were correlated to the data obtained by elemental analysis and FTIR spectroscopic method. Examination of the sorption/desorption of selected organic compounds on the fractions of organic matter isolated from the same sediment sample was carried out with the aim of deriving reliable conclusions about the significance of the particular constituents of natural organic matter in the sorption of organic pollutants.
2. Study of the desorption of selected hydrophobic organic compounds from sediment with the aim of further investigation of the

mechanism of sorption as well as of the effect of particle size and equilibration time on the rate of desorption. The aim was to examine the kinetics of desorption of three selected hydrophobic organic compounds – pentachlorobenzene, lindane, and pentachloroaniline, using the solid adsorbent XAD-4, macroporous ion-exchange resin, in order to evaluate the potential of this simple and fast method for the assessment of (bio)availability of organic pollutants.

Results of the investigations performed in this work can be summarized as follows:

1. Study of the sorption and desorption of selected hydrophobic organic pollutants, pentachlorobenzene and lindane on sequentially extracted humic acids, humins and sediment.
 - a. The data of elemental composition and FTIR spectroscopic analysis of the sequentially extracted humic acids and humins indicate that the isolated fractions of natural organic matter of the Ludos lake differ in their chemistry and structure. The results indicate that the humic acids and humins that are extracted in the later phases of sequential extraction contain more aliphatic regions compared to the preceding fractions, which was confirmed by the increase of the H/C atomic ratio and the ratio of the heights of aliphatic and aromatic bands in the FTIR spectra.
 - b. Experiments of sorption and desorption of pentachlorobenzene and lindane were performed on four selected fractions of humic acids for each of the two pollutants, two fractions of humins and sediment sample. The results of elemental and FTIR spectroscopic analyses of chosen sorbents chemically and structurally differed sufficiently that one could expect measurable differences in the sorption behavior. All of the tested sorbents gave nonlinear isotherms, so that the process of sorption and desorption could be described by the Freundlich model. The

nonlinearity sequences obtained for pentachlorobenzene: HA1 (0.902) > HA4 (0.920) \approx HA7 (0.925) > HA10 (0.945), and lindane: HA1 (0.757) > HA3 (0.806) > HA6 (0.852) > HA9 (0.944), support the role and importance of aromatic structures in the sorption of hydrophobic organic compounds, and they comply with the degree of condensation of natural organic matter of the soil/sediment. Humic samples exhibited a different behavior compared to humic acids in the sorption experiments and, despite of a higher content of aliphatic regions in the organic matter, showed a higher nonlinearity for the sorption of pentachlorobenzene and lindane compared to that onto humic acids. Results obtained for humin samples indicate that mineral matter may have a very important indirect role in the sorption of pentachlorobenzene. Namely, the interaction of organic matter with the mineral phase yields crystal-amorphous complexes and because of that several first molecular layers of the amorphous region may undergo rearrangement of the condensed form. These newly formed condensed regions may increase the nonlinearity of sorption.

The sorption affinity of pentachlorobenzene showed a positive correlation between the $\log K_{OC}$ values obtained from the sorption and aliphaticity data, but a negative one for the $\log K_{OC}$ values obtained from the data of desorption and aliphaticity. The observed contradiction in the case of pentachlorobenzene may be explained as follows. The positive correlation between the $\log K_{OC}$ values obtained from the sorption data and aliphaticity indicates that aliphatic structures form an amorphous region of natural organic matter, providing a suitable nonpolar environment for the distribution of hydrophobic organic compounds, and hence the increase in its proportion yields an increase in the total amount of bound pentachlorobenzene. This is in agreement with the obtained sequence of nonlinearity for the sorption

and desorption of pentachlorobenzene onto isolated humic acids. However, the desorption from the aliphatic regions is easy, and it suggests the conclusion that the apparent irreversibility of the sorption, that is the retention of pentachlorobenzene on natural organic matter, is controlled by aromatic structures that form condensed region of the organic matter. In the case of lindane, a positive correlation was observed between the $\log K_{OC}$ values from the data of sorption and desorption and aromaticity, which confirms the importance of aromatic structures in the sorption of organic compounds. Results obtained for the humins isolated from the surface sediment of Ludos lake show an increased affinity of hydrophobic organic compounds for the sorption onto humins, and suggest that the sorption process is conditioned by the changes in physical conformation of organic matter in such a way that it is more accessible to participating in sorption. Hence, the increased surface area of natural organic matter, in combination with enhanced aliphatic character of organic matter, may be the cause of a greater sorption affinity of hydrophobic organic compounds.

- c. Study of the apparent sorption-desorption hysteresis gave a further insight into the mechanism of sorption. The apparent sorption-desorption hysteresis exists, and it is pronounced to a smaller or greater degree for all the sorbents and for both organic compounds selected. The hysteresis for pentachlorobenzene and lindane is more pronounced with humic acids than with humins. With all the samples of humic acids the desorption intensifies with increase in the concentrations of pentachlorobenzene and lindane, which is suggested by the decreasing trend of HI with the increase of equilibrium concentrations. The mechanism proposed assumes that at low concentrations of pentachlorobenzene and lindane the sorption sites in the condensed aromatic region are occupied first, and then, at their higher concentrations, the sorption sites in the amorphous and

aliphatic regions, which causes a more pronounced hysteresis in the range of lower concentrations.

The proposed mechanism can not explain the desorption of pentachlorobenzene and lindane from two humin samples. Namely, with humin samples a trend has been observed that is opposite to that found with humic acids: molecules of pentachlorobenzene and lindane are more easily desorbed in the range of lower concentrations, which results in the increase of hysteresis indices with increase in the concentrations of pentachlorobenzene and lindane. It is supposed that in the range of higher concentrations the sorbed pentachlorobenzene molecules, forced by the concentration gradient, are distributed in the amorphous aliphatic regions that offer an excellent environment for the distribution of hydrophobic organic molecules. This observation suggests that the nonlinear sorption obtained for humin samples need not compulsorily be a result of the mechanism that involves diffusion to the pores of the organic matter, especially in the range of low concentrations, but it can be a result of surface interactions. The surface-bonded molecules are probably desorbed significantly faster. However, with increase in the sorbate concentration, the increased concentration gradient causes the molecules to penetrate deeper into the natural organic matter, causing formation of pores in which they remain trapped, which results in a more pronounced hysteresis.

- d. A further insight into the sorption mechanism was obtained by considering the possibility of establishing specific interactions of selected organic compounds with the selected geosorbents by taking into account the corresponding molecular descriptors of the chosen organic compounds. Lindane has no an aromatic system that could enter the interaction with the conjugated π -aromatic system of the humic substrate. However, FTIR spectroscopic examination

showed that lindane behaves as a base in hydrogen bonding, so that it can interact specifically with humin substrate, first of all with those fragments of organic matter that have no electron-acceptor properties. The obtained correlation of the ratio of electron-acceptor groups from the FTIR spectroscopic data with the nonlinearity of sorption/desorption, as well as the good correlation with the affinity of lindane sorption, especially in the range of low ($R^2 = 0.998$ and 0.842) and medium ($R^2 = 0.779$ and 0.873) concentrations, where specific adsorption onto high-energy bonding sites comes to expression in the overall process of sorption. The results of FTIR spectroscopic investigation of the interaction between lindane and N-methylformamide, as a model of electron-acceptor group of natural organic matter, confirmed the possibility of forming specific C—Cl·····H—N interactions in the case of lindane. In contrast to lindane, pentachlorobenzene has no either electron-donor or electron-acceptor properties. Despite of the presence of chlorine atoms, which give to hexachlorodecanes the potential for establishing the specific C—Cl·····H—N interactions, and aromatic system could also give electron-donor properties, pentachlorobenzene can primarily enter nonspecific interactions with humin substances. There are two reasons for this: (1) the π -aromatic system is screened by the voluminous chlorine atoms and (2) the ability of chlorine atoms to enter specific interaction C—Cl·····H—N is reduced because the chlorine atoms, in view of their electron-attracting nature (due to their electronegativity), are partially saturated with the π -electrons of the aromatic system, so that the overall electron-donor properties are weaker. The lack of the correlation between the sorption affinity for pentachlorobenzene and proportion of electron-acceptor groups and aromatic structures, as well as the generally higher nonlinearity coefficient obtained for the sorption of pentachlorobenzene on humic acids ($n > 0,9$) compared with

the nonlinearity of sorption isotherms for lindane, indicate that in the overall sorption of pentachlorobenzene of higher significance is the mechanism of distribution and insertion of pentachlorobenzene molecule into hydrophobic dips of humic acids, compared to specific adsorption.

2. Study of the possibility of applying sediment desorption from the solid adsorbent, macroporous ion-exchange resin XAD-4, to determine the potentiality of using this simple and fast method for the assessment of (bio)availability of organic pollutants. Desorption of selected hydrophobic organic compounds from the samples of total sediment and fractions smaller than 125 μm was examined with the aim of finding how sediment particle size influences the sorption behavior. The kinetics of sorption of lindane and pentachloroaniline (formed by abiotic reduction of pentachlorobenzene during the equilibration period) onto solid adsorbent was performed for two equilibration times (15 and 90 days), to study the effect of "aging" on the sorption of selected organic compounds.
 - a. The obtained desorption curves show a characteristic two-phase behavior that suggests that the phase of fast desorption takes place during the first 24 h, followed by a much longer period of slow desorption. The rate constants of fast and slow desorption (k_{fast} and k_{slow}), as well as the ratio of organic compounds in the fast and slow+very slow desorbing domains of the sediment organic matter in the initial moment (F_{fast} and $F_{slow+very\ slow}$, respectively), were obtained by nonlinear fitting according to the two-term model. Rate constants of fast desorption are in the range of 0.0855 – 0.254 h^{-1} , and of the slow desorption phase of $0.800 \cdot 10^{-3}$ – 16.1^{-3}h^{-1} . The organic matter fraction in the slow+very slow desorbing region of organic matter is in the range of about 6% for pentachlorobenzene to about 30% for lindane. The values of k_{fast} , k_{slow} , as well as of $F_{slow+very\ slow}$ obtained for desorption of pentachlorobenzene from the Ludos lake

sediment are in the range of values found in the literature, and they show a good agreement, especially if it is taken into account that in the other works use was made of other solid adsorbents (mainly Tenax). Data for lindane and pentachlorobenzene could not be found in the literature.

- b. The results show that the values k_{slow} for pentachloroaniline and lindane are generally higher than for pentachlorobenzene, whereas the values for $F_{slow+very\ slow}$ for all investigated compounds are small compared with the difference in contact time between 15 and 90 days, which is sixfold. Further, they show that the desorption parameters can not be the basis for predicting the effect of "aging", that is the time of contact of the organic pollutant and geosorbent on the desorption potential. Because of that, for a careful and precise description of the behavior of an organic pollutant and specific geosorbent one has to determine desorbent potential as a bioavailability surrogate each time when the bioavailability is to be estimated. The results of examining the effect of particle size on desorption kinetics indicate that pentachlorobenzene behaves to a greatest extent in concordance with a diffusion model. The reason for this may be the fact that pentachlorobenzene has the lowest potential for entering specific interactions and, thanks to hydrophobic interactions, it may easier undergo diffusion to the interior of the organic matter in the course of time. The possibility of entering specific interactions with reactive groups of the sediment organic matter, pentachlorobenzene and lindane molecules become less mobile and less prone to rearrangement from the fast- to slow+very slow-desorbing regions of organic matter with time. Therefore, the desorption mechanism depends not only on the nature of organic matter but also on the mechanism of interaction, that is of the type of bonds established between the organic compound and the geosorbent. These conclusions are in agreement with the studies of sorption/desorption of

pentachlorobenzene and lindane described in the first part of this thesis.

- c. Generally, on the basis of the results obtained for both samples at two equilibrium times and for all selected organic compounds, it can be concluded that the assessment of the potential (bio)available fraction of organic compounds may be obtained by using simple method of desorption in the presence of XAD-4 macroporous ion-exchange resin, performed in two ways: (1) by sediment extraction during 24 hours, when the desorbing fraction corresponds to the fraction of the compound that is found in the fast-desorbing domain of organic matter, or (2) by 6-hour extraction, when the desorbing fraction corresponds to one half of the fraction appearing in the fast-desorbing domain of the organic matter.

The obtained results have contributed to better understanding of sorption and desorption mechanisms of hydrophobic organic compounds onto sediment organic matter whose properties influence the degree of retention and (bio)availability of organic compounds in sediment-water systems. It is concluded that both aromatic and aliphatic domains of natural organic matter contribute significantly to sorption mechanism: increased aromaticity caused greater nonlinearity of associated sorption isotherms of pentachlorobenzene and lindane on humic acids, while nonpolar polymethylene domains provide a suitable environment for their distribution. The mechanism proposed assumes that at low concentrations of pentachlorobenzene and lindane the sorption sites in the condensed aromatic region are occupied first, and then, at their higher concentrations, the sorption sites in the amorphous and aliphatic regions. The results of FTIR spectroscopic investigation of the interaction between chosen hydrophobic organic compounds and N-methylformamide, as a model fragment of natural organic matter, confirms the mechanism proposed. It has been shown that mineral phase plays an important indirect role in sorption of hydrophobic organic compounds and that sorption process may be strongly

affected by physical conformation of organic matter, as demonstrated by high sorption affinity and increased nonlinearity of sorption isotherms of humin samples. The obtained results show the complex structure of sediment organic matter and that sorption mechanism is influenced not only by the nature of organic matter, but also by interaction mechanism between organic compound and geosorbent. These conclusions are confirmed by the results of desorption of chosen hydrophobic organic compounds from sediment mediated by solid adsorbent, XAD-4 macroporous ion-exchange resin. Additionally, results of this experiment show that desorption in the presence of XAD-4 may be utilised as simple method for the assessment of the potential (bio)available fraction of organic compounds in sediment-water systems.

7. LITERATURA

1. Aboul-Kassim, T.A.T., Simoneit, B.R.T., 2001. *The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant-Solid Phase Interaction Mechanisms, Chemistry and Modeling*. Springer-Verlag, Berlin.
2. Abraham, M.H., 1993. Hydrogen bonding XXVII. Solvation parameters for functionally substituted aromatic compounds and heterocyclic, from gas-liquid chromatographic data. *Journal of Chromatography* **644**, 95-139.
3. Abraham, M.H., Andonian-Haftvan, J., Whiting, G.S., Leo, A., taft, S., 1994. Hydrogen bonding. Part 34. The factors that influence the solubility of gases and vapours in water at 298 K, and a new method for its determination. *Journal of Chemical Society. Perkin Transactions 2*, **8**, 1777-1791.
4. Abraham, M.H., Enomoto, K., Clarke, E.D., Sexton, G., 2002. Hydrogen bond basicity of the chlorogroup; hexachlorocyclohexanes as strong hydrogen bond bases. *Journal of Organic Chemistry* **67**, 4782-4786.
5. Alberts, J.J., Takács, M., 1999. Characterization of natural organic matter from eight norwegian surface waters: the effect of ash on molecular size distributions and CHN content. *Environment International* **23**, 237-244.
6. Alexander, M., 2000. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology* **34**, 4259-4265.
7. Alexander, R., Alexander, M., 2000. Bioavailability of genotoxic compounds in soils. *Environmental Science and Technology* **34**, 1589-1593.
8. Allan, I.J., Semple K.T., Hare, R., Reid, B.J., 2006. Prediction of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in spiked soils using cyclodextrin extraction. *Environmental Pollution* **144**, 562-571.
9. Allard, A.-S., Remberger, M., Neilson, A.H., 2000. The negative impact of aging on the loss of PAH components in a creosote-contaminated soil. *International Biodeterioration & Biodegradation* **46**, 43-49.
10. Allen-King, R.M., Grathwohl, P., Ball, W.P., 2002. New modelling paradigms for sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Advances in Water Resources* **25**, 985-1016.
11. Aochi, Z.O., Farmer, W.J., 1997. Role of microstructural properties in the time-dependent sorption/desorption behavior of 1,2-dichloroethane on humic substances. *Environmental Science and Technology* **31**, 2520-2526.
12. Ball, W.P., Roberts, P.V., 1991. Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material: 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science and Technology* **25**, 1237-1249.
13. Bhandari, A., Novak, J.T., Berry, D.F., 1996. Binding of 4-monochlorophenol to soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 2305-2311.
14. Bonten, L.T.C., Grotenhuis, T.C., Rulkens, W.H., 1999. Enhancement of PAH biodegradation in soil by physicochemical pretreatment. *Chemosphere* **38**, 3627-3636.

15. Borisover, M., Laor, Y., Bukhanovsky, N., Saadi, I., 2006. Fluorescence based evidence for adsorptive binding of pyrene to effluent dissolved organic matter. *Chemosphere* **65**, 1925-1934.
16. Bosma, T.N.P., Middeldorp, P.J.M., Schraa, G., Zehnder, A.J.B., 1997. Mass transfer limitation of biotransformation: quantifying bioavailability. *Environmental Science and Technology* **31**, 248-252.
17. Braida, W.J., Pignatello, J.J., Lu, Y.F., Ravikovitch, P.I., Neimark, A.V., Xing, B.S., 2003. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environmental Science and Technology* **37**, 409-417.
18. Brannon, J.M., Pennington, J.C., McFarland, V.A., Hayes, C., 1995. The effects of sediment contact time on K_{OC} of nonpolar organic contaminants. *Chemosphere* **31**, 3465-3473.
19. Brusseau, M.L., Jessup, R.E., Rao, P.S.C., 1991. Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes. *Environmental Science and Technology* **25**, 134-142.
20. Brusseau, M.L., Rao, P.S.C., 1991. Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. *Environmental Science and Technology* **25**, 1501-1508.
21. Carroll, K.M., Harkness, M.R., Bracco, A.A., Balcarcel, R.R., 1994. Application of permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments. *Environmental Science and Technology* **28**, 253-258.
22. Chang, M.-L., Wu, S.-C., Chen, C.-Y., 1997. Diffusion of volatile organic compounds in pressed humic acid disks. *Environmental Science and Technology* **31**, 2307-2312.
23. Chefetz, B., Deshmukh, A. P., Hatcher, P. G., Guthrie, E. A., 2000. Pyrene sorption by natural organic matter. *Environmental Science and Technology* **34**, 2925-2930.
24. Chen, W., Kan, A.T., Fu, G. Tomson, M., 2000. Factors affecting the release of hydrophobic organic contaminants from natural sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**, 2401-2408.
25. Chien, Y.-Y., Bleam, W.F., 1998. Two-dimensional NOESY nuclear magnetic resonance study of pH-dependent changes in humic acid conformation in aqueous solution. *Environmental Science and Technology* **32**, 3653-3658.
26. Chin, Y.-P., Aiken, G.R., Danielsen, K.M., 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environmental Science and Technology* **31**, 1630-1635.
27. Chiou, C.T., Kile, D.E., 1998. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environmental Science and Technology* **32**, 338-343.
28. Chiou, C.T., Kile, D.E., Rutherford, D.W., Sheng, G., Boyd, S.A., 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its humic-acid and humin fractions: potential sources of the sorption nonlinearity. *Environmental Science and Technology* **34**, 1254-1258.
29. Chu, W., Chan, K.-H., 2000. The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. *Science of the Total Environment* **248**, 1-10.
30. Chung, N., Alexander, M., 1998. Differences in sequestration and bioavailability of organic compounds aged in dissimilar soils. *Environmental Science and Technology* **32**, 855-860.

31. Chung, N., Alexander, M., 1999. Effect of concentration on sequestration and bioavailability of two polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* **33**, 3605-3608.
32. Cornelissen, G., Gustafsson, O., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., Noort, P.C.M., van, 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environmental Science and Technology* **39**, 6881-6895.
33. Cornelissen, G., Hassell, K.A., van Noort, P.C.N., Kraaij, R., Ekeren, P.J., van, Dijkema, C., de Jager, P.A., Govers, H.A.J., 2000b. Slow sorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: relations with sorbent and sorbate characteristics. *Environmental Pollution* **108**, 69-80.
34. Cornelissen, G., Noort, P.C.M., van, Govers, H.A.J., 1997a. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 1351-1357.
35. Cornelissen, G., Noort, P.C.M., van, Nachtegaal, G., Kentgens, A.P.M., 2000a. A solid-state fluorine-NMR study on hexafluorobenzene sorbed by sediments, polymers, and active carbon. *Environmental Science and Technology* **34**, 645-649.
36. Cornelissen, G., Noort, P.C.M., van, Parsons, J.R., Govers, H.A.J., 1997b. Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environmental Science and Technology* **31**, 454-460.
37. Cornelissen, G., Rigtering, H., Ferdinandy, M.M.A., Noort, P.C.M., van, 1998. Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environmental Science and Technology* **32**, 966-970.
38. Cornelissen, G., Rigterink, H., ten Hulscher, D. E. M., Vrind, B. A., van Noort, P. C. M., 2001. A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* **20**, 706-711.
39. Cornelissen, G., Rigterink, H., van Noort, P.C.M., Govers, H.A.J., 2000c. Slowly and very slowly desorbing compounds in sediments exhibit nonlinear Langmuir-type sorption. *Environmental Toxicology and Chemistry* **19**, 1532-1539.
40. Cornelissen, G., Rigterink, H., Vrind, B.A., ten Hulscher, Th.E.M., Ferdinandy, M.M.A., van Noort, P.C.M., 1997c. Two-stage desorption kinetics and in situ partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment. *Chemosphere* **35**, 2405-2416.
41. Cornelissen, G., Zuilen, H., van, Noort, P.C.M., van, 1999. Particle size dependence of slow desorption of in situ PAHs from sediments. *Chemosphere* **38**, 2369-2380.
42. Cousins, I.T., McLachlan, M.S., Jones, K.C., 1998. Lack of an aging effect on the soil-air partitioning of polychlorinated biphenyls. *Environmental Science and Technology* **32**, 2734-2740.
43. Crane, M., 2003. Proposed development of sediment quality guidelines under the European Water Framework directive: a critique. *Toxicology Letters* **142**, 195-206.
44. Cuypers, C., Grotenhuis, T., Joziase, J., Rulkens, W., 2000. Rapid persulfate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments. *Environmental Science and Technology* **34**, 2057-2063.
45. Cuypers, C., Grotenhuis, T., Nierop, K.G.J., Franco, E.M., de Jager, A., Rulkens, W., 2002. Amorphous and condensed organic matter domains: The effect of

- persulfate oxidation on the composition of soil/sediment organic matter. *Chemosphere* **48**, 919-931.
46. Cuypers, C., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W., 2002. The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* **46**, 1235–1245.
 47. De Jonge, H., Mittelmejer-Hazeleger, M.C., 1996. Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: nature of porosity, surface area, and diffusion mechanisms. *Environmental Science and Technology* **30**, 408-413.
 48. De Paolis, F., Kukkonen, J., 1997. Binding of organic pollutants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere* **34**, 1693-1704.
 49. Delgado, E. J., Alderete, J. B., Jana, G. A., 2003. A simple QSPR model for predicting soil sorption coefficients of polar and nonpolar organic compounds from molecular formula. *Journal of Chemical Information and Modeling* **43**, 1928-1932.
 50. Doick, K.J., Dre, N.M., Semple, K.T., 2005. Linking catabolism to cyclodextrin extractability: determination of the microbial availability of PAHs in soil. *Environmental Science and Technology* **39**, 8858-8864.
 51. Đorđević, Đ.S., Dražić, J.V., 1994. Fizička hemija. Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, str. 449-455.
 52. Ehlers, G.A.C., Loibner, A.P. (2006). Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution* **141**, 494-512.
 53. Farrell, J., Reinhard, M., 1994. Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under saturated conditions: 2. Kinetics. *Environmental Science and Technology* **28**, 63-72.
 54. Fritsche, A., Börnick, H., Worch, E., 2006. Einfluss der DOM und hydrodynamischer Bedingungen auf die Sorptions- und Desorptionsprozesse hydrophober organischer Schadstoffe an natürlichen Sedimenten. *72. Jahrestagung GDCh*, Celle, P36, pp. 274-278.
 55. Gauthier, T.D., Seitz, W.R., Grant, C.L., 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene K_{OC} values. *Environmental Science and Technology* **21**, 243–248.
 56. Ge, X.P., Zhou, Y.M., Lu, C.H., Tang, H.X., 2006. AFM study on the adsorption and aggregation behaviour of dissolved humic substances on mica. *Science in China. Series B: Chemistry* **49**, 256-266.
 57. Geerdink, M.J., Loosdrecht, M.C.M., van, Luyben, K.C.A.M., 1996. Model for microbial degradation of nonpolar organic contaminants in a soil slurry reactor. *Environmental Science and Technology* **30**, 779-786.
 58. Gess, P., Pavlostathis, S.G., 1997. Desorption of chlorinated organic compounds from a contaminated estuarine sediment. *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 1598-1605.
 59. Ghosh, U., Gillette, J.S., Luthy, R.G., Zare, R.N., 2000. Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environmental Science and Technology* **34**, 1729-1736.
 60. Ghosh, U., Talley, J.W., Luthy, R.G., 2001. Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment. *Environmental Science and Technology* **35**, 3468-3475.

61. Gillette, J.S., Luthy, R.G., Clemett, S.J., Zare, R.N., 1999. Direct observation of polycyclic aromatic hydrocarbons on geosorbents at the subparticle scale. *Environmental Science and Technology* **33**, 1185-1192.
62. Grathwohl, P., 1990. Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: implications on K_{OC} correlations. *Environmental Science and Technology* **24**, 1687-1693.
63. Grathwohl, P., Reinhard, M., 1993. Desorption of trichloroethylene in aquifer material: rate limitation at the grain scale. *Environmental Science and Technology* **27**, 2360-2366.
64. Gunasekara, A. S., Simpson, M. J., Xing, B. S., 2003. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids. *Environmental Science and Technology* **37**, 852-858.
65. Gunasekara, A.S., Xing, B., 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. *Journal of Environmental Quality* **32**, 240-246.
66. Gustafsson, Ö., Haghseta, F., Chan, C., MacFarlane, J., Gschwend, P.M., 1997. Quantification of the dilute sedimentary soot phase: implications for PAH speciation and bioavailability. *Environmental Science and Technology* **31**, 203-209.
67. Guthrie, E.A., Pfaender, F.K., 1998. Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils. *Environmental Science and Technology* **32**, 501-508.
68. Haitzer, M., Höss, S., Traunspurger, W., Steinberg, C., 1999. Relationship between concentration of dissolved organic matter (DOM) and the effect of DOM on the bioconcentration of benzo[a]pyrene. *Aquatic Toxicology* **45**, 147-158.
69. Hawthorne, S.B., Bjorklund, E., Bøwadt, S., Mathiasson, L., 1999. Determining PCB sorption/desorption behavior on sediments using selective supercritical fluid extraction. 3. Sorption from water. *Environmental Science and Technology* **33**, 3152-3159.
70. Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B., 2000. Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behavior of PAHs in a field treatment plot. *Environmental Science and Technology* **34**, 4103-4110.
71. Hinz, C., 2001. Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma* **99**, 225-243.
72. Holmen, B.A., Gschwend, P.M., 1997. Estimating sorption rates of hydrophobic organic compounds in iron oxide- and aluminosilicate clay-coated aquifer sands. *Environmental Science and Technology* **31**, 105-113.
73. Hu, W.-G., Mao, J., Xing, B., Schmidt-Rohr, K., 2000. Poly(methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance. *Environmental Science and Technology* **34**, 530-534.
74. Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic matter by soils and sediments. *Applied Geochemistry* **18**, 955-972.
75. Huang, W., Schlautman, M.A., Weber, W.J., Jr., 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environmental Science and Technology* **30**, 2993-3000.
76. Huang, W., Weber, W.J., Jr., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the

- chemical characteristics of organic domains. *Environmental Science and Technology* **31**, 2562-2569.
77. Huang, W., Weber, W.J., Jr., 1998. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. *Environmental Science and Technology* **32**, 3549-3555.
 78. Huang, W., Young, T.M., Schlautmann, M.A., Yu, H., Weber, W.J., Jr., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. *Environmental Science and Technology* **31**, 1703-1710.
 79. Huang, W., Yu, H., Weber Jr., W.J., 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols. *Journal of Contaminant Hydrology* **31**, 129-148.
 80. Huang, W., Peng, P., Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic matter by soils and sediments. *Applied Geochemistry* **18**, 955-972.
 81. Huckins, J. N., Tubergen, M. W., Manuweera, G. K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* **20**, 533-552.
 82. Jánoš, P., Kozler, J., 1995. Thermal stability of humic acids and some of their derivatives. *Fuel* **74**, 708-713.
 83. Jeong, S., Werth, C.J., 2005. Evaluation of methods to obtain geosorbent fractions enriched in carbonaceous materials that affect hydrophobic organic chemical sorption. *Environmental Science and Technology* **39**, 3279-3288.
 84. Johnson, M.D., Huang, W., Weber, W.J., Jr., 2001. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria. *Environmental Science and Technology* **35**, 1680-1687.
 85. Johnson, M.D., Weber, W.J., Jr., 2001. Rapid Prediction of Long-Term Rates of Contaminant Desorption from Soils and Sediments. *Environmental Science and Technology* **35**, 427-433.
 86. Jonker, M.T.O., Smedes, F., 2000. Preferential Sorption of Planar Contaminants in Sediments from Lake Ketelmeer, The Netherlands. *Environmental Science and Technology* **34**, 1620-1626.
 87. Kan, A.T., Chen, W., Tomson, M.B., 2000. Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field-contaminated sediment. *Environmental Pollution* **108**, 81-89.
 88. Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M., Chen, W., Ward, C.H., Tomson, M.B., 1998. Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: experimental observations and model predictions. *Environmental Science and Technology* **32**, 892-902.
 89. Kan, A.T., Fu, G., Hunter, M.A., Tomson, M.B., 1997. Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments. *Environmental Science and Technology* **31**, 2176-2185.
 90. Kan, A.T., Fu, G., Tomson, M.B., 1994. Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science and Technology* **28**, 859-867.

91. Kang, S., Xing, B., 2005. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins. *Environmental Science and Technology* **39**, 134-140.
92. Karapanagioti, H.K., Kleineidam, S., Sabatini, D.A., Grathwohl, P., Ligouis, B., 2000. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environmental Science and Technology* **34**, 406-414.
93. Karapanagioti, H.K., Sabatini, D.A., 2000. Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: different aquifer depths. *Environmental Science and Technology* **34**, 2453-2460.
94. Karickhoff, S.W., 1981. Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediment and soils. *Chemosphere* **10**, 833-846.
95. Karickhoff, S.W., Morris, K.R., 1985. Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. *Environmental Toxicology and Chemistry* **4**, 469-479.
96. Karimi-Lotfabad, S., Pickard, M.A., Gray, M.R., 1996. Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environmental Science and Technology* **30**, 1145-1151.
97. Ke, R., Luo, J., Sun, L., Wang, Z., Spear, P.A., 2007. Predicting bioavailability and accumulation of organochlorine pesticides by Japanese medaka in the presence of humic acid and natural organic matter using passive sampling membranes. *Environmental Science and Technology* **41**, 6698-6703.
98. Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M., 1997. Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environmental Science and Technology* **31**, 214-217.
99. Kile, D.E., Wershaw, R.L., Chiou, C.T., 1999. Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds. *Environmental Science and Technology* **33**, 2053-2056.
100. Kleineidam, S., Rügner, H., Ligouis, B., Grathwohl, P., 1999. Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environmental Science and Technology* **33**, 1637-1644.
101. Klupinski, T.P., Chin, Y.P., Traina, S.J., 2004. Abiotic degradation of pentachloronitrobenzene by Fe(II): reactions on goethite and iron oxide nanoparticles. *Environmental Science and Technology* **38**, 4353-4360.
102. Knicker, H., 2000. Biogenic nitrogen in soils as revealed by solid-state carbon-13 and nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Environmental Quality* **29**, 715-723.
103. Knicker, H., 2004. Stabilization of N-compounds in soil and organic-matter-rich sediments – what is the difference? *Marine Chemistry* **92**, 167-195.
104. Kohl, S.D., Toscano, P.J., Hou, W., Rice, J.A., 2000. Solid-state ¹⁹F NMR investigation of hexafluorobenzene sorption to soil organic matter. *Environmental Science and Technology* **34**, 204-210.
105. Krauss, M., Wilcke, W., 2001. Biomimetic extractions of PAHs and PCBs from soil with octadecyl-modified silica disks to predict their availability to earthworms. *Environmental Science and Technology* **35**, 3931-3935.
106. Kukkonen, J., Oikari, A., 1991. Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Research* **25**, 455-463.
107. Kukkonen, J.V.K., Landrum, P.F., 1998. Effect of particle-xenobiotic contact time on bioavailability of sediment-associated benzo(a)pyrene to benthic amphipod, *Diporeia* spp. *Aquatic Toxicology* **42**, 229-242.

108. Kukkonen, J.V.K., Landrum, P.F., Mitra, S., Gossiaux, D.C., Gunnarsson, J., Weston, D., 2003. Sediment characteristics affecting desorption kinetics of select PAH and PCB congeners for seven laboratory spiked sediments. *Environmental Science and Technology* **37**, 4656-4663.
109. Landrum, P.F., Reinhold, M.S., Nihar, S.R., Eadie, B.J., 1985. Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia hoyi* in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry* **4**, 459-467.
110. LeBoeuf, E.L., Weber, W.J., Jr., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental Science and Technology* **31**, 1697-1702.
111. LeBoeuf, E.L., Weber, W.J., Jr., 2000. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior. *Environmental Science and Technology* **34**, 3632-3640.
112. LeBoeuf, E.L., Weber, W.J., Jr., 2000. Macromolecular characteristics of natural organic matter. 1. Insights from glass transition and enthalpic relaxation behavior. *Environmental Science and Technology* **34**, 3623-3631.
113. LeBoeuf, E.L., Weber Jr., W.J., 1997. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environmental Science and Technology* **31**, 1697-1702.
114. Lei, L., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., Tabak, H.H., 2004. Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using xad-2 assisted desorption. *Environmental Science and Technology* **38**, 1786-1793.
115. Leslie, H. A., Ter Laak, T. L., Busser, F. J. M., Kraak, M. H. S., Hermens, J. L. M., 2002. Bioconcentration of organic chemicals: is a solid-phase microextraction fiber a good surrogate for biota? *Environmental Science and Technology* **36**, 5399-5404.
116. Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., 2007. Sorption isotherms: A review on physical basis, modeling and measurement. *Applied Geochemistry* **22**, 249-275.
117. Loffredo, E., D'Orazio, V., Brunetti, G., Senesi, N., 1999. Adsorption of chlordane onto humic acids from soils and pig slurry. *Organic Geochemistry* **30**, 443-451.
118. Löser, C., Seidel, H., Hoff, P., Zehnsdorf, A., 1999. Bioavailability of hydrocarbons during microbial remediation of a sandy soil. *Applied Microbiology and Biotechnology* **41**, 105-111.
119. Lumsdon, D.G., Fraser, A.R., 2005. Infrared spectroscopic evidence supporting heterogeneous site binding models for humic substances. *Environmental Science and Technology* **39**, 6624-6631.
120. Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber, W.J., Jr., Westwall, J.C., 1997. Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environmental Science and Technology* **31**, 3341-3347.
121. Macleod, C.J.A., Semple, K.T., 2000. Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils. *Environmental Science and Technology* **34**, 4952-4957.

122. MacRae, J.D., Hall, K.J., 1998. Comparison of methods used to determine the availability of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediment. *Environmental Science and Technology* **32**, 3809-3815.
123. Mader, B.T., Goss, K.U., Eisenreich, S.J., 1997. Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environmental Science and Technology* **31**, 1079-1086.
124. Malekani, K., Rice, J.A., Lin, J.-S., 1997. The effect of sequential removal of organic matter on the surface morphology of humin. *Soil Science* **162**, 333-342.
125. Mao, J. D., Hundal, L. S., Thompson, M. L., Schmidt-Rohr, K., 2002. Correlation of poly(methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene. *Environmental Science and Technology* **36**, 929-936.
126. Martin-Neto, L., Vieira, E.M., Sposito, G., 1994. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: a spectroscopic study. *Environmental Science and Technology* **28**, 1867-1873.
127. Maruya, K.A., Risebrough, R.W., Horne, A.J., 1996. Partitioning of polynuclear aromatic hydrocarbons between sediments from San Francisco Bay and their porewaters. *Environmental Science and Technology* **30**, 2942-2947.
128. Mayer, P., Vaes, W.H.J., Wijnker, F., Legierse, K.C.H.M., Kraaij, R.H., Tolls, J., Hermens, J.L.M., 2000. Sensing dissolved sediment porewater concentrations of persistent and bioaccumulative pollutants using disposable solid-phase microextraction fibers. *Environmental Science and Technology* **34**, 5177-5183.
129. McGinley, P.M., Katz, L.E., Weber, W.J., Jr., 1993. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 2. Multicomponent systems and competitive effects. *Environmental Science and Technology* **27**, 1524-1531.
130. McGroddy, S.E., Farrington, J.W., 1995. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environmental Science and Technology* **29**, 1542-1550.
131. Meylan, W., Howard, P. H., Boethling, R. S., 1992. Molecular topology fragment contribution method for predicting soil sorption coefficients. *Environmental Science and Technology* **26**, 1560-1567.
132. Mihelčić, J.R., Lueking, D.R., Mitzell, R.J., Stapleton, J.M., 1993. Bioavailability of sorbed- and separate-phase chemicals. *Biodegradation* **4**, 141-153.
133. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General for Environmental Protection. Circular on target values and intervention values for soil remediation. *Netherlands Government Gazette* **39**, 2000.
134. Morisson, D.E., Robertson, B.K., Alexander, M., 2000. Bioavailability to earthworms of aged DDT, DDE, DDD, and dieldrin in soil. *Environmental Science and Technology* **34**, 709-713.
135. Mueller, J.G., Cerniglia, C.E., Pritchard, P.H., 1996. In: *Bioremediation Principles and Applications*; Biotechnology Research Series, Vol. 6; Cambridge University Press, Cambridge, UK, 125-194.
136. Murphy, E.M., Zachara, J.M., Smith, S.C., Phillips, J.L., Wletsma, T.W., 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environmental Science and Technology* **27**, 1291-1299.
137. Næs, K., Axelman, J., Näf, C., Broman, D., 1998. Role of soot carbon and other carbon matrices in the distribution of PAHs among particles, DOC, and the

- dissolved phase in the effluent and recipient waters of an aluminum reduction plant. *Environmental Science and Technology* **32**, 1786-1792.
138. Nam, K., Chung, N., Alexander, M., 1998. Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene. *Environmental Science and Technology* **32**, 3785-3788.
139. Nam, K., Kim, J.Y., 2002. Role of loosely bound humic substances and humin in the bioavailability of phenanthrene aged in soil. *Environmental Pollution* **118**, 427-433.
140. Nanny, M.A., Maza, J.P., 2001. Noncovalent interactions between monoaromatic compounds and dissolved humic acids: A deuterium NMR T1 relaxation study. *Environmental Science and Technology* **35**, 379-384.
141. Niederer, C., Schwarzenbach, R.P., Goss, K.-U., 2007. Elucidating differences in the sorption properties of 10 humic and fulvic acids for polar and nonpolar organic chemicals. *Environmental Science and Technology* **41**, 6711-6717.
142. Oliver, B.G., 1985. Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and antropogenically contaminated sediments. *Chemosphere* **14**, 1087-1106.
143. Oren, A., Chefetz, B., 2005. Sorption-desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in upstream and downstream river sediments. *Chemosphere* **61**, 19-29.
144. Pan, B., Ghosh, S., Xing, B., 2007. Nonideal binding between dissolved humic acids and polyaromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* **41**, 6472-6478.
145. Pan, B., Xing, B.S., Liu, W.X., Tao, S., Lin, X.M., Zhang, X.M., Zhang, Y.X., Xiao, Y., Dai, H.C., Yuan, H.S., 2006. Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin. *Environmental Pollution* **143**, 24-33.
146. Perminova I.V., Grechishcheva, N.Y., Kovalevskii, D.V., Kudryavtsev, A.V., Petrosyan, V.S., Matorin, D.N., 2001. Quantification and prediction of the detoxifying properties of humic substances related to their chemical binding to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* **35**, 3841-3848.
147. Perminova I.V., Grechishcheva, N.Y., Petrosyan, V.S., 1999. Relationship between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors. *Environmental Science and Technology* **33**, 3781-3787.
148. Pignatello, J.J., 1998. Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science* **76-77**, 445-467.
149. Pignatello, J.J., Ferrandino, F.J., Huang, L.Q., 1993. Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. *Environmental Science and Technology* **27**, 1563-1571.
150. Pignatello, J.J., Xing, B., 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology* **30**, 1-11.
151. Poole, S.K., Poole, C.F., 1999. Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air. *Journal of Chromatography A* **845**, 381-400.
152. Putanov, P., 1995. *Uvod u heterogenu katalizu*. Prosveta, Beograd.
153. Ran, Y., Huang, W., Rao, P.S.C., Liu, D., Sheng, G., Fu, J., 2002. The role of condensed organic matter in the nonlinear sorption of hydrophobic organic contaminants by a peat and sediments. *Journal of Environmental Quality* **31**, 1953-1962.

154. Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000a. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments – a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* **108**, 103-112.
155. Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000b. Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction technique for the evaluation of pah bioavailability. *Environmental Science and Technology* **34**, 3174-3179.
156. Rice, J.A., MacCarthy, P., 1990. A model for humin. *Environmental Science and Technology* **24**, 1875-1877.
157. Rice, J.A., Maccarthy, P., 1991. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry* **17**, 635-648.
158. RIVM, 1999. Environmental quality standards in the Netherlands.
159. Rügner, H., Kleineidam, S., Grathwohl, P., 1999. Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials. *Environmental Science and Technology* **33**, 1645-1651.
160. Rutherford, D.W., Chiou, C.T., Kile, D.E., 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environmental Science and Technology* **26**, 336-340.
161. Sabljic, A., 1987. On the prediction of soil sorption coefficients of organic pollutants from molecular structure: application of molecular topology model. *Environmental Science and Technology* **21**, 358-366.
162. Sabljic, A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J., 1995. QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of $\log K_{OC}$ vs. $\log K_{OW}$ correlations. *Chemosphere* **31**, 4489-4514.
163. Salloum, M.J., Chefetz, B., Hatcher, P.G., 2002. Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environmental Science and Technology* **36**, 1953-1958.
164. Salloum, M.J., Dudas, M.J., McGill, W.B., 2001. Variation of 1-naphtol sorption with organic matter fractionation: the role of physical conformation. *Organic Geochemistry* **32**, 709-719.
165. Sander, M., Lu, Y.F., Pignatello, J.J., 2005. A thermodynamically based method to quantify true sorption hysteresis. *Journal of Environmental Quality* **34**, 1063-1072.
166. Sathyanarayana, B., Ranjithkumar, B., Savitha Jyostna, T., Satyanarayana, 2007. Densities and viscosities of binary liquid mixtures of N-methylacetamide with some chloroethanes and chloroethenes at T = 308.15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* **39**, 16-21.
167. Schlautman, M.A., Morgan, J.J., 1993. Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials. *Environmental Science and Technology* **27**, 961-969.
168. Schlebaum, W., Badora, A., Schraa, G., Riemsdijk, W.H., van, 1998. Interactions between a hydrophobic organic chemical and natural organic matter: Equilibrium and kinetic studies. *Environmental Science and Technology* **32**, 2273-2277.
169. Schlebaum, W., Schraa, G., Riemsdijk, W.H., van, 1999. Influence of nonlinear sorption kinetics on the slow-desorbing organic contaminant fraction in soil. *Environmental Science and Technology* **33**, 1413-1417.
170. Schrap, S.M., Sleijpen, G.L.G., Seinen, W., Opperhuizen, A., 1994. Sorption kinetics of chlorinated hydrophobic organic chemicals, part II: Desorption experiments. *Environmental Science and Pollution Research* **1**, 81-92.

171. Schulthen, H.R. 1995. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **351**, 62–73.
172. Schwarzenbach, R.P., Westall, J., 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science and Technology* **15**, 1360-1367.
173. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition John Wiley and Sons, New Jersey.
174. Sein, L.T., Jr., Varnum, J.M., Jansen, J.A., 1999. Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. *Environmental Science and Technology* **33**, 546-552.
175. Senesi, N., D'Orazio, V., Ricca, G., 2003. Humic acids in the first generation of EUROSOLS. *Geoderma* **116**, 325-344.
176. Seth, R., Mackay, D., Muncke, J., 1999. Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science and Technology* **33**, 2390-2394.
177. Shirzadi, A., Simpson, M.J., Xu, Y., Simpson, A.J., 2008. Application of saturation transfer double difference NMR to elucidate the mechanistic interactions of pesticides with humic acid. *Environmental Science and Technology* **42**, 1084-1090.
178. Sierra, M.M.D., Giovanela, M., Parlanti, E., Esteves, V.I., Duarte, A.C., Fransozo, A., Soriano-Sierra, E.J., 2004. Structural description of humic substances from subtropical coastal environments using elemental analysis, FT-IR and ¹³C-solid state NMR data. *Journal of Coastal Research* **42**, 219-231.
179. Simpson, J. M., Chefetz, B., Hatcher, P. G., 2003. Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *Journal of Environmental Quality* **32**, 1750-1758.
180. Smith, J.A., Galan, A., 1995. Sorption of non-ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonite from water. *Environmental Science and Technology* **29**, 685-692.
181. Song, J., Peng, P., Huang W., 1995. Black carbon and kerogen in soils and sediments: 1. Quantification and characterisation. *Environmental Science and Technology* **29**, 1000-1007.
182. Steinberg, S.S., Pignatello, J.J., Sawhney, B.L., 1987. Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: entrapment in intraparticle micropores. *Environmental Science and Technology* **21**, 1201-1208.
183. Stokes, J.D., Wilkinson, A., Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T., 2005. Prediction of PAH biodegradation in contaminated soils using an aqueous hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction technique. *Environmental Toxicology and Chemistry* **24**, 1325-1330.
184. Styriahave, B., Mortensen, M., Henning-Krogh, P., Andersen, O., Jensen, J., 2008. Solid-phase microextraction (SPME) as a tool to predict the bioavailability and toxicity of pyrene to the springtail, *Folsomia candida*, under various soil conditions. *Environmental Science and Technology* **42**, 1332-1336.
185. Swindell, A.L., Reid, B.J., 2006. Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere* **62**, 1126–1134.
186. Tas, D.O., Pavlostathis, S.G., 2005. Microbial reductive transformation of pentachloronitrobenzene under methanogenic conditions. *Environmental Science and Technology* **39**, 8264-8272.

-
187. Ten Hulscher, T. E. M., Postma, J., den Besten, P. J., Stroomberg, G. J., Belfroid, A., Wegener, J. W., Faber, J. H., van der Pol, J. J. C., Hendriks, A. J., van Noort, P. C. M., 2003. Tenax extraction mimics benthic and terrestrial bioavailability of organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* **22**, 2258-2265.
 188. Ten Hulscher, Th.E.M., Vrinal, B.A., van den Heuvel, H., van der Velde, L.E., van Noort, P.C.M., Buerskens, J.E.M., Govers, H.A.J., 1999. Triphasic desorption of highly resistant chlorobenzenes, polychlorinated biphenyls, and polycyclic aromatic hydrocarbons in field contaminated sediment. *Environmental Science and Technology* **33**, 126-132.
 189. Thomsen, M., Lassen, P., Dobel, S., Hansen, P.E., Carlsen, L., Mogensen, B.B., 2002. Characterisation of humic materials of different origin: a multivariate approach for quantifying the latent properties of dissolved organic matter. *Chemosphere* **49**, 1327-1337.
 190. Torres-Lapasio, J.R., Garcia-Alvarez-Coque, M.C., Roses, M., Bosch, E., Zissimos, A.M., Abraham, M.H., 2004. Analysis of a solute polarity parameter in reversed-phase liquid chromatography on a linear solvation relationship basis. *Analytica Chimica Acta* **515**, 209-227.
 191. Tričković, J., Ivančev-Tumbas, I., Jović, B., Agbaba, J., Jovanović, D., Bečelić, M. (2004) Sadržaj organskih polutanata u vodotocima Vojvodine, *Zbornik radova „Voda 2004“*, Borsko jezero 2004, str. 81-86.
 192. Tričković, J., Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Agbaba, J., Aleksić, A., Jović, B. (2005) Organski polutanti u nekim zaštićenim zonama u Vojvodini, *Zbornik radova „Voda 2005“*, Kopaonik 2005, str. 99-104.
 193. Tričković, J., Dalmacija, B., Tubić, A., Ugarčina, S. (2006) Sadržaj organskih polutanata u površinskim vodama Vojvodine, *Zbornik radova “Voda 2006”*, 6-9. jun, Zlatibor, str. 101-106.
 194. Utvik, T.I.R., Johnson, S., 1999. Bioavailability of Polycyclic Aromatic hydrocarbons in the north sea. *Environmental Science and Technology* **33**, 1963-1969.
 195. Uzgiris, E.E., Edelstein, W.A., Philipp, H.R., Iben, I.E.T., 1995. Complex thermal desorption of PCBs from soil. *Chemosphere* **30**, 377-387.
 196. Van der Kooij, L.A., Van de Meent, D., Van Leeuwen, C.J., Bruggeman, W.A., 1991. Deriving quality criteria for water and sediment from the results of aquatic toxicity tests and product standards: application of the equilibrium partitioning method. *Water Research* **25**, 697-705.
 197. Van der Wal, L., Jager, T., Fleuren, R.H.L.J., Barendregt, A., Sinnige, T.L., van Gestel, C.A.M., Hermens, J.L.M., 2004. Solid-Phase microextraction to predict bioavailability and accumulation of organic micropollutants in terrestrial organisms after exposure to a field-contaminated soil. *Environmental Science and Technology* **38**, 4842-4848.
 198. Volkering, F., Quist, J.J., Van Velsen, A.F.M., Thomassen, P.H.G., Olijve, M., 1998. A rapid method for predicting the residual concentration after biological treatment of oilpolluted soil. In: *Contaminated Soil '98*, vol. 1. Thomas Telford, London, pp. 251-259.
 199. Wahle, U., Kördel, W., 1997. Development of analytical methods for the assessment of ecotoxicological relevant soil contamination – Part A – Development and improvement of soil extraction methods for the determination of the bioavailable parts of contaminants. *Chemosphere* **35**, 223-237.

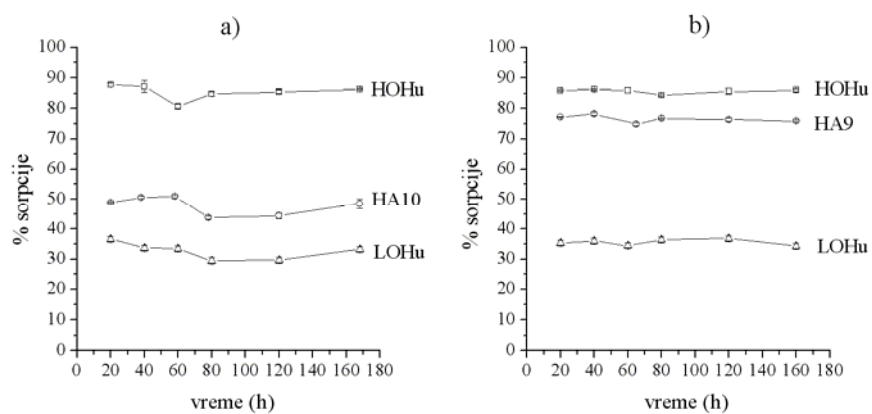
200. Weber, W.J., Jr., 1972. *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
201. Weber, W.J., Jr., Huang, W., Yu, H., 1998. Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *Journal of Contaminant Hydrology* **31**, 149-165.
202. Weber, W.J., Jr., Huang, H., 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments: 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environmental Science and Technology* **30**, 881-888.
203. Weber, W.J., Jr., Huang, W., LeBoeuf, E.J., 1999. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects* **151**, 167-179.
204. Weber, W.J., Jr., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Research* **25**, 499-528.
205. Weber, W.J., Jr., McGinley, P.M., Katz, L.E., 1992. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environmental Science and Technology* **26**, 1955-1962.
206. White, J.C., Kelsey, J.W., Hatzinger, P.B., Alexander, M., 1997. Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* **16**, 2040-2045.
207. White, J.C., Pignatello, J.J., 1999. Influence of bisolute competition on the desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. *Environmental Science and Technology* **33**, 4292-4298.
208. Wijnja, H., Pignatello, J.J., Malekani, K., 2004. Formation of π - π complexes between phenanthrene and model π -acceptor humic subunits. *Journal of Environmental Quality* **33**, 265-275.
209. Wu, S.C., Gschwend, P.M., 1986. Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environmental Science and Technology* **20**, 717-725.
210. Wu, C.-D., Wei, D.-B., Liu, X.-H., Wang, L.-S., 2001. Estimation of the sorption of substituted aromatic compounds on the sediment of the Yangtse River. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **66**, 777-783.
211. Wu, C. D., Wei, D. B., Hu, G. P., Wang, L. S., 2003. Estimation of the sorption of substituted aromatic compounds onto modified clay. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **70**, 513-519.
212. Xia, G., Ball, W.P., 1999. Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environmental Science and Technology* **33**, 262-269.
213. Xia, G., Ball, W.P., 2000. Polanyi-based models for the competitive sorption of low-polarity organic contaminants on a natural sorbent. *Environmental Science and Technology* **34**, 1246-1253.
214. Xia, G., Pignatello, J.J., 2001. Detailed sorption isotherms of polar and apolar compounds in a high-organic soil. *Environmental Science and Technology* **35**, 84-94.
215. Xing, B., 2001. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environmental Pollution* **111**, 303-309.

-
216. Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J., 1994a. Sorption of α -naphthol onto organic sorbents varying in polarity and aromaticity. *Chemosphere* **28**, 145-153.
 217. Xing, B., McGill, W.B., Dudas, M.J., 1994b. Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficients of nonionic organic contaminants. *Environmental Science and Technology* **28**, 1929-1933.
 218. Xing, B., Pignatello, J.J., 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter. *Environmental Science and Technology* **31**, 792-799.
 219. Xing, B., Pignatello, J.J., 1998. Competitive sorption between 1,3-dichlorobenzene or 2,4-dichlorophenol and natural aromatic acids in soil organic matter. *Environmental Science and Technology* **32**, 614-619.
 220. Xing, B., Pignatello, J.J., Gigliotti, B., 1996. Competitive sorption between atrazine and other organic compounds in soils and model sorbents. *Environmental Science and Technology* **30**, 2432-2440.
 221. Xu, F., Liang, X., Lin, B., Su, F., Schramm, K.-W., Kettru, A., 2002. Linear solvation energy relationships regarding sorption and retention properties of hydrophobic organic compounds in soil leaching column chromatography. *Chemosphere* **48**, 553-562.
 222. Yeom, I.T., Ghosh, M.M., Cox, C.D., Ahn, K.-H., 1996. Dissolution of polycyclic aromatic hydrocarbons from weathered contaminated soil. *Water Science and Technology* **34**, 335-342.
 223. Young, K.D., LeBoeuf, E.J., 2000. Glass transition behavior in a peat humic acid and an aquatic fulvic acid. *Environmental Science and Technology* **34**, 4549-4553.
 224. Young, T.M., Weber, W.J., Jr., 1995. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environmental Science and Technology* **29**, 92-97.
 225. Zang, X., van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol an an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediment. *Organic Geochemistry* **31**, 679-695.
 226. Zhu, D.Q., Hyun, S.H., Pignatello, J.J., Lee, L.S., 2004. Evidence for π - π electron-acceptor interactions between π -donor aromatic compounds and π -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environmental Science and Technology* **38**, 4361-4368.

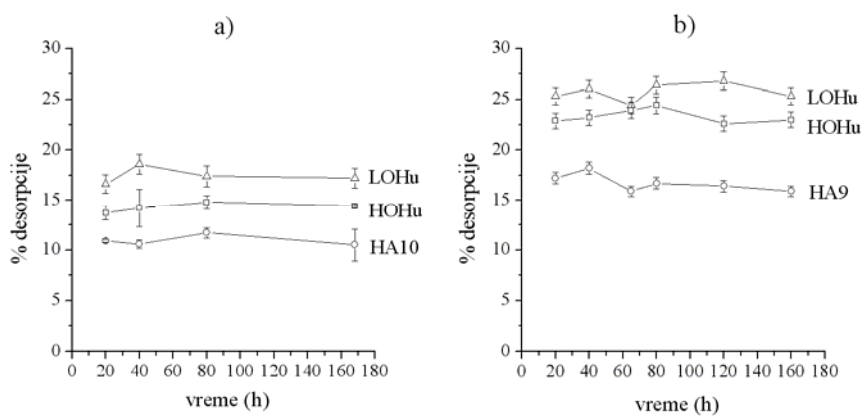
PRILOG

Tabela 1-1. Organski profil uzorka sedimenta Ludaškog jezera

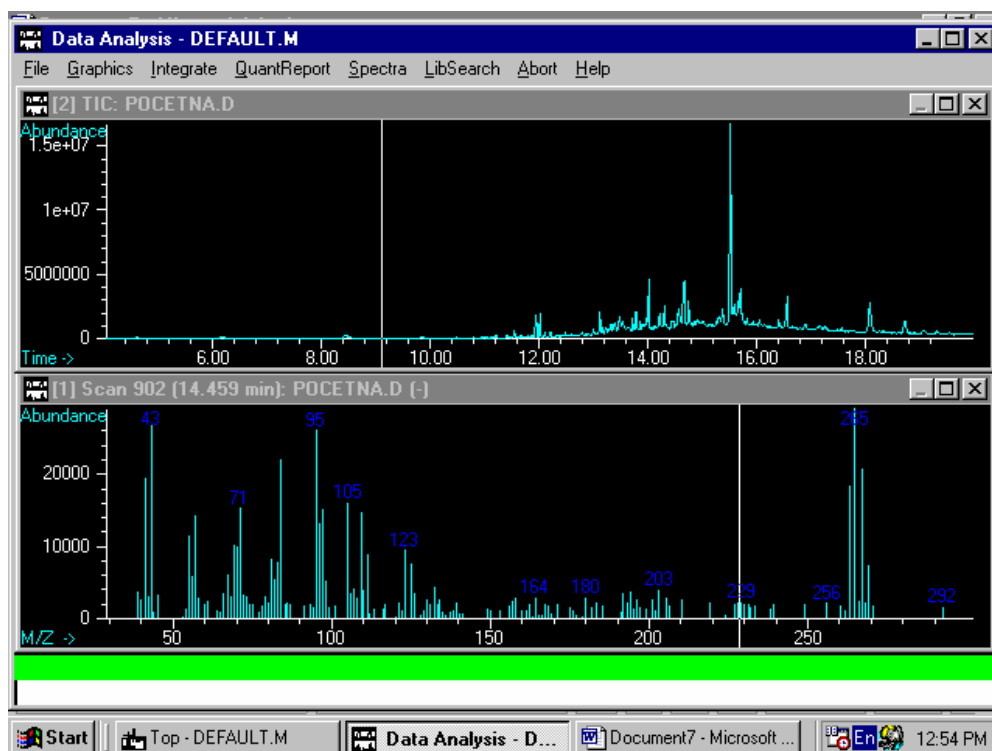
Fenoli
4-metilfenol
2,4-bis(1,1-dimetiletil)fenol
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-4-fenol
Ftalati
Dibutil-ftalat
Bis(2-etilheksil)ftalat
PAH
1,6-dimetilnaftalen
Ugljovodonici
Dodekan
Heksadekan
Heptadekan
Oktadekan
Nonadekan
2,6,10,14-tetrametilpentadekan
2,6,10,14-tetrametilheksadekan
6,10,14-trimetilpentadekan
Dokosan
Heneikosan
Tetrakosan
Dodekanska kiselina
Tetradekanska kiselina
Heksadekanska kiselina
16-metil-oksacikloheksadekan-2-on
1-oktadekanol



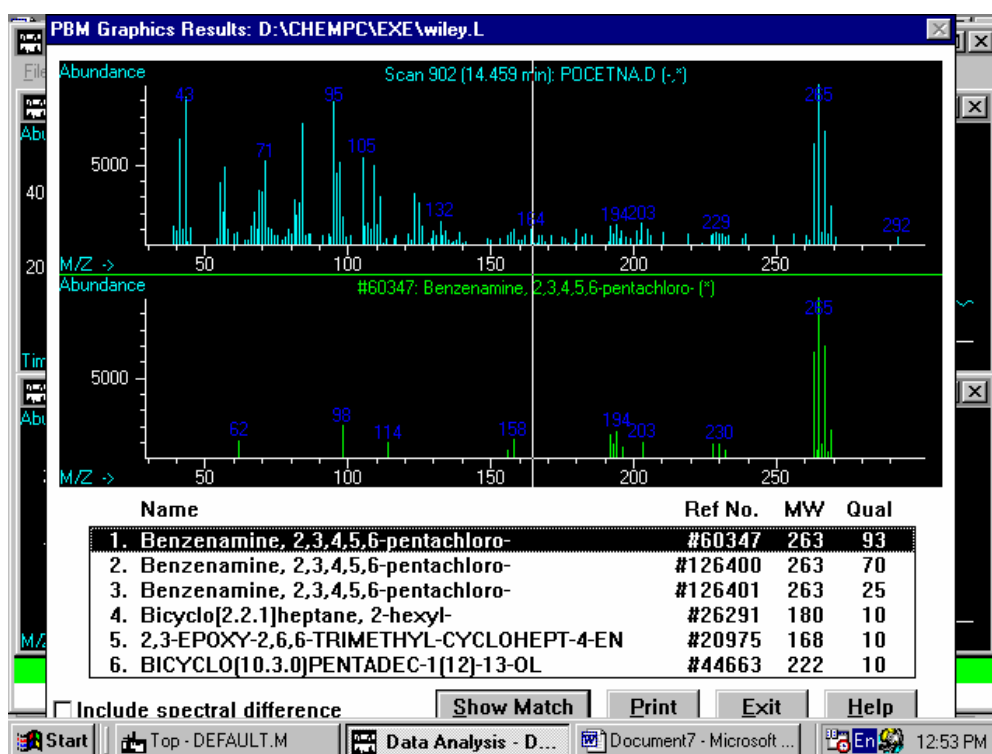
Slika 1-1. Rezultati ispitivanja kinetike sorpcije a) pentahlorbenzena i b) lindana na različitim sorbentima. Granice greške predstavljaju procenu standardne devijacije za dva merenja



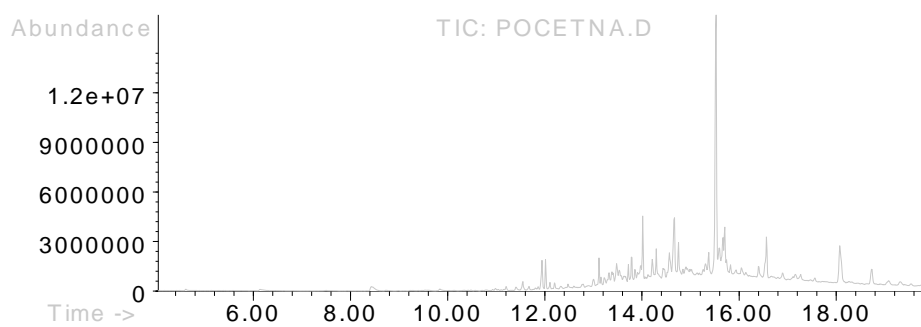
Slika 1-2. Rezultati ispitivanja kinetike desorpcije a) pentahlorbenzena i b) lindana na različitim sorbentima. Granice greške predstavljaju procenu standardne devijacije za dva merenja.



Slika 1-3. Hromatogram ukupnog sedimenta analiziran nakon 15 dana uravnotežavanja (gornja slika) i maseni spektar jedinjenja na retencionom vremenu 14,459 minuta



Slika 1-4. Maseni spektar jedinjenja koje eluira na retencionom vremenu 14,459 minuta (gornja slika) i maseni spektar 2,3,4,5,6-pentahloraminobenzena (donja slika) i njihovo poređenje sa bibliotekom masenih spektara Wiley



(a)



(b)

Slika 1-5. Hromatogram ukupnog sedimenta (a) i hromatogram iz koga je ekstrahovan m/z 265 (b)

Deo rezultata iz ove doktorske disertacije objavljen je u jednom radu u vodećem međunarodnom časopisu i predstavljen na jednoj međunarodnoj konferenciji:

1. Tričković, J., Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Nikolić, A., Trifunović, S., 2007. Pentachlorobenzene sorption onto sediment organic matter. *Organic Geochemistry* 38, 1757-1769.
2. Tričković, J., Ivančev-Tumbas, I., Dalmacija, B., Rončević, S., Maletić, S., 2008. XAD-4 mediated desorption of pentachlorobenzene from laboratory-spiked sediment. *5th International SedNet Conference*, 27-29 May 2008, Oslo, Norway.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije: monografska dokumentacija

TD

Tip zapisa: tekstualni štampani materijal

TZ

Vrsta rada: doktorska disertacija

VR

Autor: mr Jelena Tričković

AU

Mentor: dr Ivana Ivančev Tumbas, red. profesor PMF-a u Novom Sadu

MN

Naslov rada: Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih jedinjenja na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemu sediment-voda

NR

Jezik publikacije: srpski (latinica)

JP

Jezik izvoda: s/e

JI

Zemlja publikovanja: R Srbija

ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina

ZGP

Godina: 2009.

GO

Izdavač: Autorski reprint
IZ

Mesto i adresa: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
MA

Fizički opis rada: (7/186/226/18/39/-/1)
(broj poglavlja/strana/lit.citata/tabela/slika/grafika/priloga)
FO

Naučna oblast: hemija
NO

Naučna disciplina: Fizička hemija
ND

Predmetna odrednica/Ključne reči: sediment, organska materija, huminske
supstance, sorpcija, desorpcija, organohlorna jedinjenja
PO

UDK:
Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju PMF-a u Novom Sadu
ČU

Važna napomena:
VN

Izvod: Prirodna organska materija zemljišta/sedimenata predstavlja glavnu oblast za sorpciju hidrofobnih organskih jedinjenja, a njene osobine utiču na stepen retencije i konsekvantnu (bio)dostupnost organskih jedinjenja. Da bi se procenio ekotoksikološki rizik zagađenih zemljišta/sedimenata po okolinu, dizajnirala odgovarajuća strategija remedijacije ili predvidela sudbina i transport organskih polutanata u zagađenim zonama, neophodno je razumevanje mehanizma sorpcije i desorpcije na nivou mehanizma uspostavljenih veza. U radu je izvršeno ispitivanje sorpcije i desorpcije odabranih hidrofobnih organskih polutanata, pentahlorbenzena i lindana, na sekvencijalno ekstrahovanim huminskim kiselinama i huminima iz jednog uzorka sedimenta u cilju pronalaženja veze između strukturnih karakteristika izolovanih huminskih kiselina i humina i sorpcionih i desorpcionih parametara. Afinitet za sorpciju, nelinearnost izoterma i prividna sorpciono-desorpciona histereza korelirani su sa osobinama sorbenata dobijenim iz elementarne i FTIR spektroskopske analize. Predloženo je da je mehanizam sorpcije na huminskim kiselinama rezultat odigravanja raspodele i specifične adsorpcije, pri čemu se pri nižim koncentracijama pentahlorbenzena i lindana prvo popune sorpciona mesta u kondenzovanoj aromatičnoj oblasti, a tek potom pri višim koncentracijama sorpciona mesta u amorfnim alifatičnim oblastima. Sveukupno viši koeficijenti nelinearnosti dobijeni za sorpciju pentahlorbenzena na

huminskim kiselinama u odnosu na nelinearnost sorpcionih izoterma lindana, ukazuju na to da u ukupnoj sorpciji pentahlorbenzena veći značaj ima mehanizam raspodele i smeštanje molekula pentahlorbenzena u hidrofobne šupljine huminskih kiselina, u odnosu na specifičnu adsorpciju. Ovi zaključci su potvrđeni rezultatima spektroskopskih istraživanja interakcija odabranih organskih jedinjenja i N-metilformamida. Predloženi mehanizam sorpcije ne može objasniti sorpciju pentahlorbenzena i lindana na uzorcima humina, već je pretpostavljeno da nelinearna sorpcija za uzorke humina može biti rezultat ostvarivanja površinskih interakcija, a visoki afinitet za sorpciju rezultat je raspodele organskih jedinjenja u amorfnim alifatičnim oblastima koje pružaju odlično okruženje za sorpciju.

U cilju daljeg proučavanja mehanizma sorpcije, izvršeno je ispitivanje kinetike desorpcije tri odabrana hidrofobna organska jedinjenja, pentahlorbenzena, lindana i pentahloranilina, posredstvom čvrstog adsorbenta, XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole. Na osnovu rezultata dobijenih za uzorak sedimenta i frakciju < 125 µm za dva ravnotežna vremena (15 i 90 dana) i za sva odabrana organska jedinjenja može se zaključiti da se za procenu potencijalne (bio)dostupne frakcije organskih jedinjenja može koristiti jednostavna desorpcija u prisustvu XAD-4 makroporozne jonoizmenjivačke smole i to na dva načina: (1) ekstrakcijom sedimenta tokom 24 časa, kada frakcija koja se desorbuje odgovara frakciji jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije, ili (2) ekstrakcijom tokom 6 časova, kada frakcija koja se desorbuje odgovara polovini one frakcije jedinjenja koja se nalazi u brzo-desorbujućem domenu organske materije.

IZ

Datum prihvatanja teme od strane NN Veća: 17.03.2005.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Aleksandar Nikolić, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Ivana Ivančev-Tumbas, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu, mentor

Član: dr Božo Dalmacija, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu

Član: dr Goran Bošković, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: monographic publication

DT

Type of record: textual material, printed

TR

Contents code: theses

CC

Author: Jelena Tričković, M.Sc.

AU

Mentor: dr Ivana Ivančev-Tumbas, Full Professor

MN

Title: Application of the parameters of sorption of selected hydrophobic organic compounds onto the sediment organic matter for the assessment of their availability in the sediment-water system

TI

Language of text: Serbian

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: R Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2009

PY

Publisher: Authors reprint
PU

Publ.place: Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3
PP

Physical description: (7/186/226/18/39/-/1)
(Chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)
PD

Scientific field: Chemistry
SF

Scientific discipline: Physical Chemistry
SD

Subject/Key Words: sediment, organic matter, humic substances, sorption,
desorption, organochlorine compounds
SKW

UC:
Holding data: Department of Chemistry (library), 21000 Novi Sad, Trg Dositeja
Obradovića 3
HD

Note:
N

Abstract: Natural organic matter of soil/sediment make the main region for sorption of hydrophobic organic compounds, and its properties influence the degree of retention and, consequently, (bio)availability of organic compounds. In order to assess the ecotoxicological risks of contaminated soils/sediments to the environment and design the appropriate remediation strategy or predict the fate and transport of organic pollutants in contaminated zones, it is necessary to understand the mechanisms of sorption/desorption at the level of the mechanism of established bonds. Study of the sorption and desorption of selected hydrophobic organic pollutants, pentachlorobenzene and lindane, on sequentially extracted humic acids and humins from a single sediment sample with the aim of finding the relationship between the structural characteristics of the isolated humic acids and humin and sorption and desorption parameters. Sorption affinity, nonlinearity of isotherms, and apparent sorption-desorption hysteresis were correlated to the sorbent characteristics obtained from elemental analysis and FTIR spectroscopic data. The proposed sorption mechanism on humic acids assumes that at low concentrations of pentachlorobenzene and lindane the sorption sites in the condensed aromatic region are occupied first, and then, at their higher concentrations, the sorption sites in the amorphous and aliphatic regions. Generally higher nonlinearity coefficient

obtained for the sorption of pentachlorobenzene on humic acids compared with the nonlinearity of sorption isotherms for lindane, indicate that in the overall sorption of pentachlorobenzene of higher significance is the mechanism of distribution and insertion of pentachlorobenzene molecule into hydrophobic dips of humic acids, compared to specific adsorption. These conclusions were confirmed with the results of spectroscopic investigation of intermolecular interaction of chosen organic compounds and N-methylformamide. Since suggested sorption mechanism could not explain sorption of pentachlorobenzene and lindane onto humin samples, it is supposed that the nonlinearity can be a result of surface interactions, while the high sorption affinity is result of distribution of organic compounds in the amorphous aliphatic regions that offer an excellent environment for sorption.

With the aim of further insight into the sorption mechanism, investigation of desorption kinetics of three chosen hydrophobic organic compounds, pentachlorobenzene, lindane and pentachloroaniline, in the presence of soild adsorbent XAD-4 macroporous ion-exchange resin was performed. On the basis of the results obtained for sediment sample and fraction $< 125 \mu\text{m}$ at two equilibrium times (15 and 90 days) and for all selected organic compounds, it can be concluded that the assessment of the potential (bio)avialable fraction of organic compounds may be obtained by using simple method of desorption in the presence of XAD-4 macroporous ion-exchange resin, performed in two ways: (1) by sediment extraction during 24 hours, when the desorbing fraction corresponds to the fraction of the compound that is found in the fast-desorbing domain of organic matter, or (2) by 6-hour extraction, when the desorbing fraction corresponds to one half of the fraction appearing in the fast-desorbing domain of the organic matter.

A

Accepted by the Scientific Board on: 17.03.2005.

ASB

Defended:

DE

Thesis defends board:

(Degree/name/surname/title/faculty)

DB

President: Dr. Aleksandar Nikolić, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Ivana Ivančev-Tumbas, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, mentor

Member: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: Dr. Goran Bošković, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad

BIOGRAFIJA



Jelena Tričković je rođena 16.04.1975. godine u Vukovaru, Hrvatska. Gimnaziju „Jovan Jovanović Zmaj“ u Novom Sadu završila je 1993. godine i iste godine upisala Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, grupa Hemija, smer diplomirani hemičar. Diplomirala je 1998. godine sa prosečnom ocenom 9,92. Magistarski rad pod nazivom „Ispitivanje kinetike i mehanizma fotokatalitičkih procesa u vodenim rastvorima“ odbranila je 2002. godine. Angažovana je na asistentskim poslovima na predmetima Fizička hemija I, Fizička hemija II, Fizička hemija za studente molekularne biologije i Kvalitet sedimenta.

Od 1998. godine do danas bila je angažovana na više nacionalnih i međunarodnih projekata. Boravila je na više stručnih usavršavanja u inostranstvu. Autor i koautor je 7 radova u časopisima međunarodnog značaja, 8 poglavlja u monografijama, 5 radova u časopisima nacionalnog značaja i više od 30 radova i saopštenja na domaćim i međunarodnim konferencijama.