

## Вода као дисперзиона средина

- вода има велику моћ растварања
- због тога јако утиче на распростирање загађивача
- вода у природи представља сложен дисперзиони систем
- у природним водама се супстанце налазе у различитим облицима
- суспендовани материјали, колоидни и прави раствори, молекули, јони
- у води су суспендоване честице веће од  $0,1 \mu\text{m}$ , горње границе нема
- могу бити чврсте (суспензије) или течне (емулзије)
- суспендоване честице у води могу да сорбују и друге супстанце на својој површини
- могу се таложити, узрокују мутоћу воде
- суспендоване честице могу да се виде под микроскопом
- колоидне растворе у води дају честице величине  $0,1 - 0,01 \mu\text{m}$

- колоидне и високомолекуларне супстанце (вируси, макромолекули) не узрокују мутноћу, вода је привидно бистра
- због расипања светлости колоидни раствори могу бити обојени
- Тиндалов ефекат
- могу се открити хемијски (органике троше  $O_2$  при оксидацији, ХПК)
- утичу на оптичке и вискозиметријске особине воде
- молекуларне растворе дају гасови и органике супстанце
- њихова величина одговара оној малих молекула (0,01-0,001  $\mu m$ )
- ове супстанце дају води укус и мирис
- ако садрже  $CO_2$  он је узрок корозивности
- ако садрже растворене органике супстанце, троше  $O_2$  при оксидацији (ХПК)
- јонске растворе у води граде соли, киселине, базе, супстанце на нивоу јона (њихове честице су мање од 0,001  $\mu m$ )
- представљају остатак при испаравању (суви остатак)



- њихово присуство у води узрокује минерализованост, тврдоћу, алкалитет, киселост, агресивност воде
- ова подела је теоријска, према величини честица
- у пракси је класификација знатно тежа
- нпр. јонизовани макромолекул је по величини колоидна честица
- истовремено је и јонска врста, јер је наелектрисан
- његово понашање је резултанта обе особине, и величине и наелектрисуња
- вода као дисперзиони систем представља динамички систем
- истовремено теку процеси ситњења, трења, али и агломерације
- сви процеси који се одвијају су од фундаменталног значаја
- јони утичу на хемијски састав, јонску силу, редокс потенцијал, суспендовани материјал на оптичке особине
- велики технолошки значај-од степена дисперзности зависи избор технике за пречишћавање, посредно и карактеристике воде


- битно и за технику узимања узорака и тумачење резултата
- Fe, на пример, може да буде растворено, може да буде у облику талога, може да буде адсорбовано на некој суспендованој честици
- отклањање суспендованог и раствореног Fe се врши на различите начине у индустрији, па је важна добра анализа
- Fe у саставу силиката није важно, Fe адсорбовано на површини честица јесте важно, јер се може десорбовати
- зато је важно код анализа прецизно одредити који је елемент у којој форми и максимално стандардизовати аналитичке процедуре
- нпр. када се анализира растворено Fe, мора се одвојити раствор од талога
- има много филтера, договорно се користи филтер са порама  $0,45\mu\text{m}$

- оно што прође је растворено гвожђе, што остане је талог (али договорно, не апсолутно)
- а ни договор није савршен и безгрешан, јер се приликом цеђења поре смањују
- колоидне супстанце су оне супстанце које пролазе кроз сва цедила (па и  $0,45\mu\text{m}$ )
- стајањем колоидне супстанце могу да пређу у суспензију, а суспензије стајањем могу прећи у колоид, различити резултати

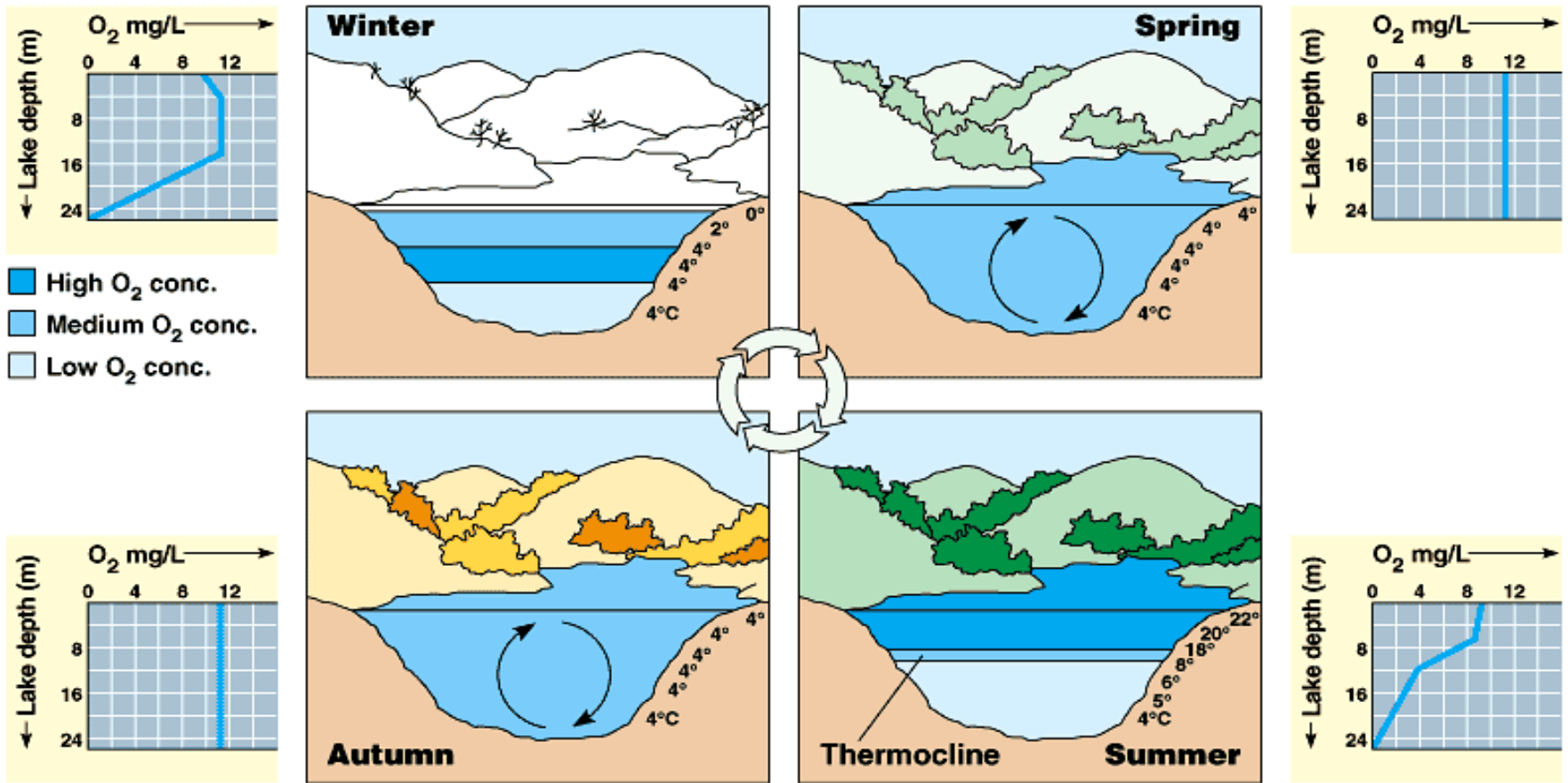
## Температурна стратификација вода

- кисеоник је један од најважнијих састојака воде
- присутан у води у релативно високој []
- при свакој  $T^{\circ}$  постоји равнотежна [] кисеоника у водама
- ако се равнотежа поремети, [] може бити  $<$  или  $>$  од равнотежне
- до поремећаја равнотеже долази због интензивне фотосинтезе и производње кисеоника у самој води или због потрошње кисеоника из воде у процесу дисања
- интензивна фотосинтеза у води може довести до суперсатурације
- тада је систем нестабилан, кисеоник је у вишку, излази из воде
- ово стање је индикација еутрофикације, јер говори о великом вишку фотосинтетских биљака (алги) у води
- кисеоник се троши процесом дисања виших организама, али и аеробних микроорганизама
- долази до снижења  $[O_2]$ , колико ће снижење бити зависи од [органске супстанце]- што је више има, биће и већи пад  $[O_2]$

- органска супстанца неопходна микроорганизмима за прераду
- смањена  $[O_2]$  указује на присуство живе органске супстанце из које се стварају мртва органска супстанца и производи разлагања
- колика ће бити  $[O_2]$  зависи и од односа кисеоник-органска супстанца
- још један фактор утиче на  $[O_2]$  у води, а то је температура
- растворљивост  $O_2$  у некој води зависи од њене температуре
- вода је најјачи топлотни изолатор, па постоји температурска раслојеност водених тела
- од  $T^\circ$  не зависи само профил  $[O_2]$ , већ и промена [] свих других присутних супстанци
- у умереном климатском појасу постоје 4 различита стања карактеристична за 4 годишња доба
- поготово евидентна у дубоким језерима (преко 10-15 метара), некада у дубоким спорим рекама и појединим морима (Црно)

- температурно раслојавање се назива **температурна стратификација**
  - на почетку пролећа у језеру је хладна вода, јер се споро греје
  - након зиме, најхладнија је вода на површини језера (лед), температура расте све до дна на коме је 4 °C
  - интензитет Сунчевог зрачења све већи, највише се греје површински слој
  - како се површински слој греје, он постаје гушћи ( $T < 4^{\circ}\text{C}$ ), пада ка дну, а други хладнији слој га замењује
  - средња температура језера расте
  - у једном тренутку површински слој се загрева до 4 °C и температура у целом језеру постаје 4 °C
  - могућа су вертикална струјања, резултат је интензивно мешање воде
  - долази до потпуне хомогенизације воде
-  ветар додатно помаже хомогенизацију





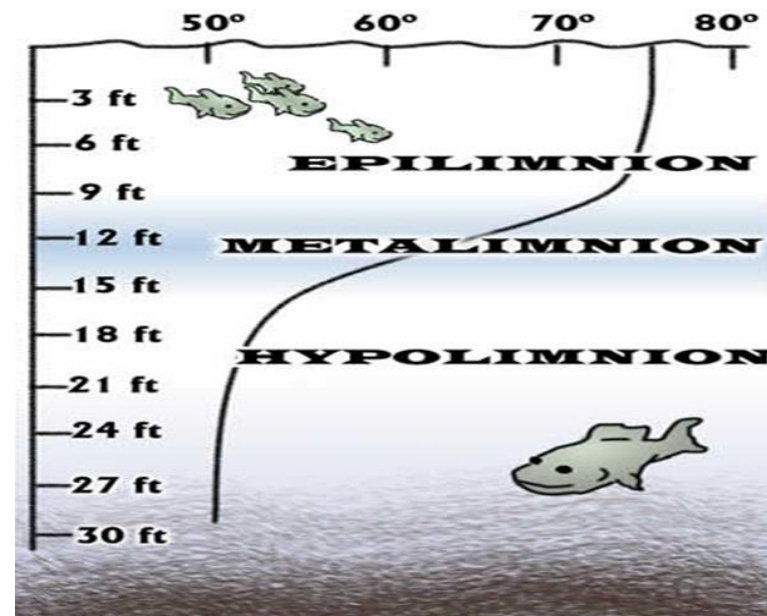
- овакво стање траје неко време током пролећа
- свуда је иста и релативно висока [O<sub>2</sub>], пошто је, због мешања сваки слој био у контакту са ваздухом

- само понекад, у дубљим слојевима, ако је било интензивне потрошње, постоји нешто мања [O<sub>2</sub>]
- [] других супстанци у различитим слојевима, због мешања, иста
- за анализу може да се узме вода са било које дубине
- како време иде од пролећа ка лету, тако се све више загрева горњи слој језера
- вода је јак изолатор, само мањи део топлоте се преноси до наредног слоја, још мањи до наредног итд.
- временом се формира горњи слој који је најтоплији
- испод овог слоја се формира слој који прима топлоту из горњег слоја, тј. слој у коме се осећа повећање T° горњег слоја
- овај слој прима топлоту дифузијом, преношењем топлоте
- на дну језера је слој са најтежом водом, T = 4 °C
- температура воде опада са дубином, на врху је најтоплији и најлакши слој, на дну најхладнији и најтежи

- нема вертикалног струјања- стабилно раслојавање по густини
- ово стање представља стање температурног раслојавања језера
- траје неко време током лета
- слојеви имају своја имена и значајни су и хемијски и биолошки
- горњи слој се назива епителимнион, стоји као опна на површини језера
- одликује се највишом  $[O_2]$  јер је у сталном контакту са ваздухом, а у њему је и интензивна фотосинтеза
- хемијски је различит од других слојева
- средњи слој, у коме долази до великог пада  $T^\circ$  је металимнион
- у овом слоју је и иначе ниска  $[O_2]$ , а ако има потрошње  $O_2$ , може доћи и до интензивнијег пада  $[O_2]$
- овај слој је стабилан, нема вертикалног струјања ни мешања
- доњи слој, хиполимитнион, одликује се малом променом  $T^\circ$  и најнижом  $[O_2]$

- у њему је минимално, практично непостојеће снабдевање  $O_2$  из горњих слојева, а потрошња постоји
- уз то  $O_2$  се троши у металимниону, може и да не дође до хиполимниона
- граница слојева (њихова висина, тј. дубина) зависи од језера до језера

- важно за акумулациона језера, вода се црпи са највеће дубине
- хиполимнион може бити потпуно анаеробан за време лета
- такав случај, понекад, са језерима Гружа и Ћелије



- Скадарско језеро тај проблем нема, снабдева се водом богатом кисеоником из подјезерских извора.

- током лета је и велика производња органске супстанце, велика је активност живог света

- при крају лета се смањује интензитет сунчевог зрачења
- горњи слој добија све мање топлоте
- када  $T^\circ$  ваздуха постане нижа од  $T^\circ$  воде, горњи слој почиње да зрачи топлоту према ваздуху
- зато се све више и више хлади
- нижи слојеви се хладе спорије, **захваљујући добрим изолаторским карактеристикама воде**
- епилимнион се по температури изједначава све више са металимнионом
- граница постаје све мања, епилимнион нестаје
- у једном тренутку у јесен се догађа ситуација слична пролећној
- горњи слој добија  $T = 4^\circ\text{C}$ , изједначава се  $T^\circ$  у целом језеру
- долази до мешања воде и њене хомогенизације
- стање је физички, али не и хемијски и биолошки, као пролећно
- током лета је дошло до интензивне продукције органске супстанце

- вода има повећану количину органске супстанце и производа њеног разлагања које је током лета такође интензивно
- са доласком зиме се и даље смањује интензитет сунчевог зрачења
- горњи слој се хлади све више, доњи изоловани слојеви се мање хладе, **због слабе топлотне проводљивости воде**
- горњи слој стога има нижу температуру од нижих слојева
- формира се стабилно стање у коме је доњи слој најтежи ( $T = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- изнад њега су слојеви све хладније и све лакше воде све до врха
- колика ће бити  $T^{\circ}$  и дебљина горњег слоја зависи од временских услова
- горњи слој може бити и залеђен
- на овај начин, леђењем површине и стратификацијом се омогућује опстанак живог света, он се током зиме сели у најдубље и најтоплије слојеве језера

- живи свет презимљује у миру, често са минимализованим животним активностима
- угрожен је само ако је језеро плитко, па може да се заледи дуж целе дубине
- када се заледи површина, лед као добар изолатор штити преосталу воду
- међутим, спречава и контакт са атмосфером и растварање  $O_2$
- нема ни фотосинтезе, или је она слабог интензитета
- $[O_2]$  је доста ниска, а како се макар и минимално троши, при крају зиме достиже минимум
- током зиме се углавном не формира нова количина органске супстанце
- зими је у језерској води статично стање са незнатним променама
- на примеру језерске воде се види утицај временских услова на  $[O_2]$

- самим тим се утиче и на брзину и начин разградње органске супстанце, редокс-потенцијал итд., односно на састав воде
- хемијски је језерска вода најчистија у пролеће, разблажује се падавинама и топљењем снега и леда, а није било нпроизводње органске супстанце током лета



## Сумпорна једињења у водама

- сумпор је биогени елемент
- садрже га многе органске супстанце (нпр. тиоаминокиселине)
- органске супстанце се разлажу аеробно и анаеробно
- ослобађа се сумпор, као S,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$
- $\text{H}_2\text{S}$  је слаба киселина, може да дисосује у воденом раствору:



- у воденом раствору се јављају све три врсте  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$
- њихов удео зависи од рН воде
- скоро немогуће одредити концентрацију све три врсте аналитички
- обично се одређује једна
- важно да се стање воде одреди без великог броја анализа
- то је могуће ако се вредности  $k_1$  и  $k_2$  уврсте у неке једначине

- ако је вода неутрална, тј.  $\text{pH} = 7$ ,  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$

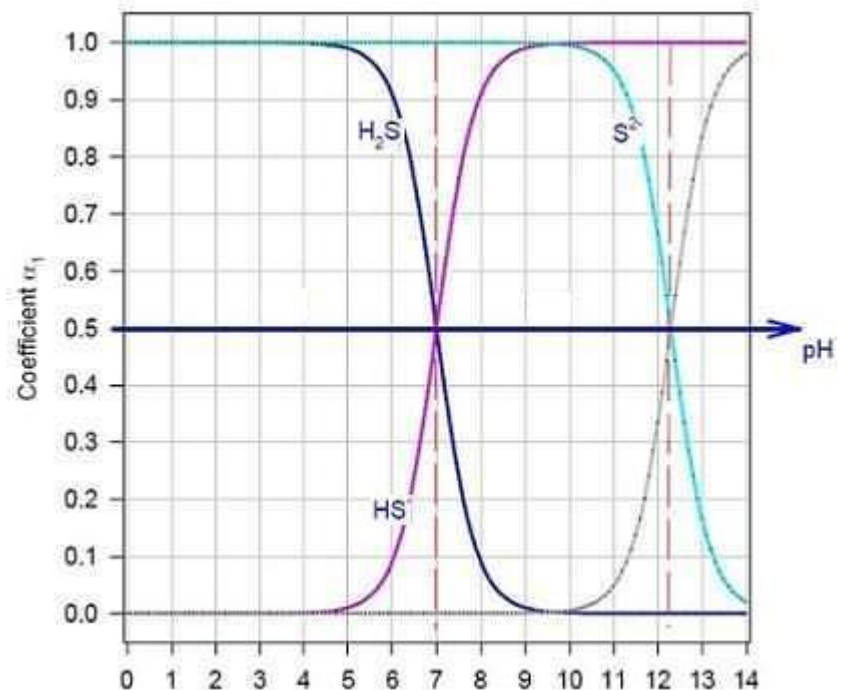
$$K_1 = 1,1 \times 10^{-7} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{1,1 \times 10^{-7}}{10^{-7}} = 1,1$$

- 50%  $\text{H}_2\text{S}$  је присутно у недисосованом облику, 50% као  $\text{HS}^-$

- важно технички, јер се  $\text{H}_2\text{S}$ , посредно и  $\text{HS}^-$  могу удаљити аерацијом

- након аерације и удаљавања  $\text{H}_2\text{S}$ , ствара се, због равнотеже, нова количина  $\text{H}_2\text{S}$



- при истом  $pH = 7$

$$K_2 = 1 \times 10^{-14} = [H^+] \times [S^{2-}] / [HS^-] \rightarrow$$

$$\rightarrow [S^{2-}] / [HS^-] = 1 \times 10^{-14} / 10^{-7} = 10^{-7}$$

- дакле, при овом  $pH$ ,  $[S^{2-}]$  је занемарљива, много већа је  $[HS^-]$

- сулфидни облици сумпорних једињења се могу боље уклонити из воде аерацијом ако се она закисели

- равнотежа се помера према  $H_2S$

-  $H_2S$  је онда присутан у великој количини, лако се уклања из воде

-  $H_2S$  је врло нестабилан у водама које садрже доста кисеоника

- његову оксидацију катализује сама вода

- одстрањује се спонтаном оксидацијом

- у води присутне три врсте сумпора:  $H_2S$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ , све три се могу оксидовати кисеоником, најбрже  $H_2S$

- најбоље створити услове у којима се формира што више  $H_2S$

- постиже се подешавањем  $pH$  средине

- приликом анализе воде значајно одредити рН
  - на основу рН закључци о стању воде, али и о понашању  $\text{H}_2\text{S}$
  - ако је вода алкална,  $\text{H}_2\text{S}$  се оксидује споро, ако је кисела брзо
  - $\text{H}_2\text{S}$  је нестабилан у присуству кисеоника, реагује тренутно
  - у зависности од количине се добија  $\text{S}$  или  $\text{SO}_4^{2-}$
- $$2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O} \text{ или } \text{H}_2\text{S} + 2 \text{O}_2 \leftrightarrow 2 \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
- сулфатни јон може да дифундује у анаеробни слој и послужи као извор кисеоника
  - $\text{H}_2\text{S}$  који се ствара том приликом дифузијом одлази у све слојеве воде равномерно
  - ако је вода добро аерисана,  $\text{H}_2\text{S}$  ће нестати из ње када се вода закисели
  - $\text{H}_2\text{S}$  и кисеоник не могу да коегзистирају
  - ако је присутан  $\text{O}$ , нема  $\text{H}_2\text{S}$  и обрнуто
  - ако је висока  $[\text{H}_2\text{S}]$  у води, не мора се одређивати  $[\text{O}_2]$



- ако је висока  $[O_2]$ , не мора се одређивати  $[H_2S]$
- ово је правило, ипак има изузетака, све зависи од рН
- састојак неких вода је и  $SO_2$
- углавном је последица загађења, а мање природног настанка
- апсорбује се из ваздуха, настаје и оксидацијом  $H_2S$  у природним водама
- раствара се у води, али и реагује са њом
- дисоцијација је спора

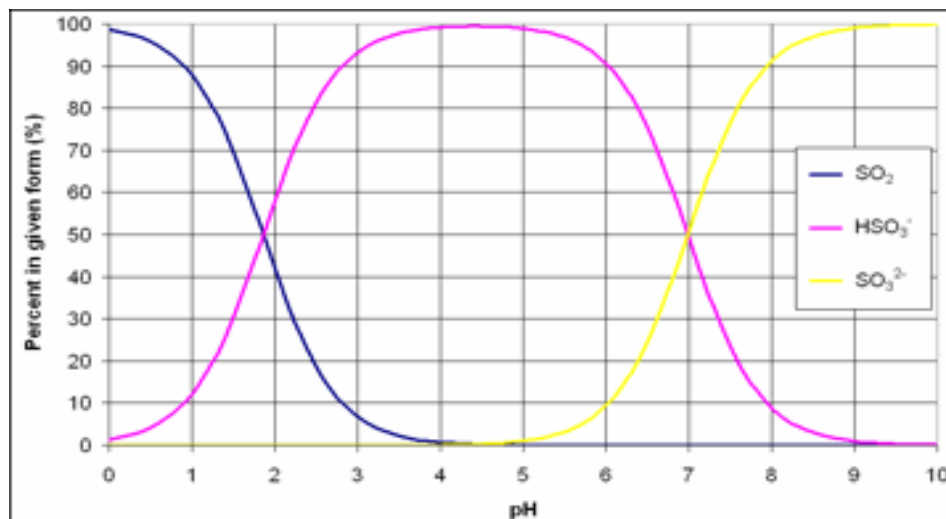


- $HSO_3^-$  може и даље да дисосује



- растварањем  $SO_2$  у води успоставља се сумпор-диоксид-бисулфитна равнотежа
- $SO_2$  није увек присутан у водама
- због тога је ова равнотежа мање значајна од  $CO_2/CO_3^{2-}$  равнотеже

- ако воде садрже  $\text{SO}_2$  доста је значајна константа  $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$  равнотеже
- на основу њене вредности и измереног pH могуће доћи до односа  $\text{SO}_2$  и  $\text{HSO}_3^-$  јона



- ако је, рецимо, pH воде 2, тј.  $[\text{H}^+] = 10^{-2}$

$$k_1 = 1,25 \times 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{[\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = \frac{1,25 \times 10^{-2}}{10^{-2}} = 1,25$$

- ако је вода јако кисела,  $\text{SO}_2/\text{HSO}_3^-$  равнотежа је померена улево ( $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ )

- резултат: у води је присутна значајна количина невезаног  $\text{SO}_2$

- са повећањем рН вредности, равнотежа се помера удесно, све више  $\text{HSO}_3^-$
  - ако из било ког разлога долази до пада  $[\text{H}^+]$  равнотежа се помера десно
  - чак и у неутралној средини, доста  $\text{HSO}_3^-$  јона
  - настају на рачун  $\text{SO}_2$
  - важно из технолошких разлога, ако се одстрањује  $\text{SO}_2$ , нпр. код пречишћавања различитих врста вода
  - од пет могућих облика S, у води се најбрже оксидује  $\text{HSO}_3^-$
- $$\text{HSO}_3^- + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$$
- S се из воде најлакше одстрањује ако је у  $\text{HSO}_3^-$  облику

## Алкалитет и ацидитет воде

- рН вредност је важна карактеристика природних и отпадних вода
- воде мора и океана су слабо алкалне
- апсорбују киселе гасове из ваздуха
- главни регулатор њихове концентрације у ваздуху
- природне и отпадне воде са ниским рН су углавном корозивне
- корозивне према металима (гвожђу, на пример), легурама и грађевинским материјалима
- воде са високим рН нагризају олово и легуре алуминијума
- сувише ниска или висока рН ( $\text{pH} < 6$ ,  $\text{pH} > 9,5$ ) представља сметњу за биолошко пречишћавање вода
- за живот риба средина најповољнија ако је рН између 6,7 и 8,6
- рН воде зависи од садржаја разних облика  $\text{CO}_2$ , органских киселина, гасова, микроорганизама, као и хидролиза соли тешких метала





- природне воде поседују извештан пуферски капацитет
- могу да везују до извесне мере киселине или базе без промене рН
- рН није једнозначно мерило пуферског капацитета
- што је више електролита, већи је капацитет
- природне воде имају одређени алкалитет и ацидитет
- алкалитет (мера везивања киселина) се одређује титрацијом киселином, ацидитет (мера везивања база) титрацијом базом
- разлог за постојање алкалитета и ацидитета и њихову величину је постојање низа електролита у води који се налазе у некој рН равнотежи



- сваки од ових система се може титровати и киселином и базом
- на пример, ако се раствор  $\text{H}_2\text{S}$  титрује киселином...
- ...повећава се  $[\text{H}^+]$ , реагују са  $\text{HS}^-$   $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$
- ...равнотежа се помера у правцу настајања  $\text{H}_2\text{S}$   $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$
- ...тек када се потроши сав  $\text{HS}^-$  долази до промене рН  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HS}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- ако се водени раствор  $\text{H}_2\text{S}$  титрује базом...  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
- ...у раствору се повећава  $[\text{OH}^-]$ , реагују са  $\text{H}_2\text{S}$
- ...равнотежа се помера у правцу настајања  $\text{HS}^-$
- када се потроши сав  $\text{H}_2\text{S}$  долази до промене рН
- ...слично, ако се водени раствор амонијака титрује киселином...
- ... повећава се  $[\text{H}^+]$ , реагују са  $\text{NH}_3$
- равнотежа се помера у правцу настајања  $\text{NH}_4^+$  јона
- ако се раствор  $\text{NH}_3$  титрује базом, повећава се  $[\text{OH}^-]$
- реагују са  $\text{NH}_4^+$  јоном, равнотежа се помера ка настајању  $\text{NH}_3$

- ипак, кључни разлог за способност воде да се може титровати и киселином и базом се приписује присуству  $\text{CO}_2$  у води, тј.  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  равнотежи
- остале равнотеже се занемарују
- разлог:  $\text{HCO}_3^-$  је главни јон у природним водама
- воде се понашају као бикарбонатни пуфери
- слично као и на примерима  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  и  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ...
- ...ако се вода титрује киселином, повећава се  $[\text{H}^+]$ ...
- ...реагују са  $\text{HCO}_3^-$ , равнотежа се помера у правцу настајања  $\text{CO}_2$
- ова се реакција одвија док се не утроши сав  $\text{HCO}_3^-$   
$$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- тада се мења рН раствора
- ако се вода титрује базом, повећава се  $[\text{OH}^-]$ ...
- ...реагују са  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , односно  $\text{CO}_2$ , равнотежа ка настајању  $\text{HCO}_3^-$
- реакција се одвија све док се не утроши сав  $\text{CO}_2$



- након тога се мења рН раствора
- мерило капацитета воде да везује киселине се зове алкалитет
- алкалитет представља збир еквивалената свих база које се могу титровати киселином...
- ...односно, збир свих електролита који чине да се вода опире промени рН вредности додатком киселина
- укупни алкалитет неке воде потиче од соли слабих киселина...
- ...бикарбоната, карбоната, силиката, бората, хумата
- код загађених вода и од сулфата, нитрата, фосфата, хидрогенсулфида, сулфида, цијанида, хидрогенсулфита, сулфита, соли органских киселина, хидроксида алкалних и земноалкалних метала
- код природних вода алкалитет је обично једнак  $[\text{HCO}_3^-]$
- разлог: концентрације других анјона су много мање
- алкалитет воде се одређује уз индикаторе

- уз фенолфталеин (p-алкалитет) или уз метилоранж (m-алкалитет)
- мерило капацитета воде да везује базе назива се ацидитетом
- ацидитет неке воде представља збир свих електролита који чине да се вода опире промени рН вредности при додавању базе
- ацидитет воде потиче од присутног растворног  $\text{CO}_2$ , хуминских, фулво киселина и соли Fe и Al
- и ацидитет се одређује уз фенолфталеин (p-ацидитет) или метилоранж (m-ацидитет) као индикатор
- природне, незагађене, воде имају само p-ацидитет, њихов рН > 4,3
- свака вода има свој алкалитет и свој ацидитет
- ове вредности су карактеристике воде, важне су, из њих произилазе особине воде
- и алкалитет и ацидитет се одређују и тумаче на договорени начин

- код одређивања р-алкалитета, вода се титрује киселином уз фенолфталеин до промене боје из бледоружичасте у безбојну, тј. до рН 8,3
- ова вредност ће бити постигнута када се иститрује  $\frac{1}{2}$  присутних карбоната (хидроксидни јон је присутан у неупоредиво мањој [])

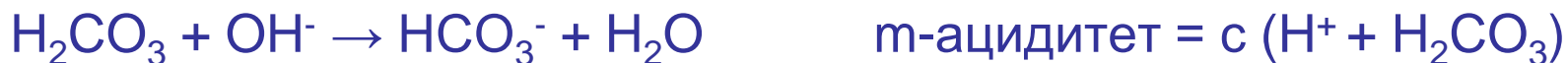


- р-алкалитет се дефинише као запремина 0,1 М раствора НСI потребна за титрацију 100 cm<sup>3</sup> узорка воде до промене боје фенолфталеина у безбојну
- тај је број једнак количини НСI потребној за титрацију OH<sup>-</sup> и CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> присутних у води до постизања тачке еквиваленције уз фенолфталеин као индикатор
- р-алкалитет се изражава у mmol/L
- одређује се само када је рН испитиване воде већа од 8,3

- за одређивање  $m$ -алкалитета, нови узорак воде се даље титрује киселином уз метилоранж до промене боје из жуте у црвену (наранџасту), тј. до  $pH$  4,6



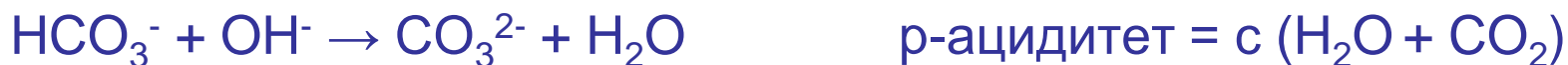
- $m$ -алкалитет се дефинише као запремина 0,1 М раствора  $HCl$  потребна за титрацију  $100 \text{ cm}^3$  узорка воде до промене боје метилоранжа у наранџасту
- тај је број једнак количини  $HCl$  потребној за титрацију  $HCO_3^-$  (али и  $OH^-$  и  $CO_3^{2-}$ , ако је  $pH > 8,3$ ) присутних у води до постизања тачке еквиваленције уз метилоранж као индикатор
- $m$ -алкалитет се изражава у  $mmol/L$
- обично је једнак концентрацији  $HCO_3^-$
- за одређивање  $m$ -ацидитета узорак воде се титрује базом уз метилоранж као индикатор до промене боје из црвене (наранџасте) у жуту, тј. до  $pH$  4,3



- природне воде немају т-ацидитет, пошто је њихов рН > 4,3

- изражава се у mmol/L

- за одређивање р-ацидитета свеж узорак воде се титрује 0,1 М NaOH уз фенолфталеин као индикатор до промене боје раствора из безбојне (жуте) у бледоружичасту, тј. до рН 8,3



(метил оранж  $\text{pK}_a = 3,46$ ; рН 3,0- црвен; рН 4,4-наранџаст

фенолфталеин  $\text{pK}_a = 9,3$ ; рН 8,0- безбојан; рН 10,1-црвен)



## Гвожђе у водама. Порекло катјона

- катјони заједно са анјонима чине јонску силу воде
- од јонске силе зависи пренос кроз биолошке мембране
- катјона има и у незагађеним водама, а привлаче пажњу због своје честе токсичности у случајевима повишених концентрација
- анјони присутни у водама су бивши оксиди анјоногених елемената (N, P, S, Se, B)
- катјони су настали и настају разградњом стенског материјала
- силикатни материјали садрже разне катјоне који се ослобађају њиховом разградњом под дејством воде и  $\text{CO}_2$
- алкални катјони,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ , потичу из стенског материјала
- у Земљиној кори је  $[\text{K}^+] \approx [\text{Na}^+]$
- било би очекивано да по разлагању стенског материјала и у водама буде  $[\text{K}^+] \approx [\text{Na}^+]$
- међутим, у свим природним водама  $[\text{K}^+] < [\text{Na}^+]$

- више разлога: биосфера троши више  $[K^+]$  него  $[Na^+]$ , јер је  $[K^+]$  биогени елемент, па се везује у биосфери
- присутни и геохемијски фактори (хидратисани алумосиликати више везују  $[K^+]$  него  $[Na^+]$ )
- и земноалкални катјони  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  настају распадањем стена
- природне воде садрже више  $Ca^{2+}$  него  $Mg^{2+}$ , због више Са-силиката у природи, а и веће потражње за  $Mg^{2+}$  (улази у састав хлорофила)
- Fe је врло распрострањен елемент у Земљиној кори, укупно четврти, а од метала други по распрострањености
- спада у тешке метале, није токсичан, иако спада у исту групу као токсични Co и Ni
- биоген и есенцијалан елемент, неопходан живом свету
- улази у састав различитих ензима и хемоглобина
- све воде садрже трагове Fe, а не Fe у високим концентрацијама

- разлог: Fe се везује са лигандима који постоје у природи и са њима гради тешко растворна једињења
- нарочито реагује са распрострањеним  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$
- ове реакције спречавају нагомилавање Fe у водама
- код  $\text{Fe}^{3+}$  ово је веома изражено, чак и у киселој средини
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$  има веома низак производ растворљивости, па се таложи већ на pH 2
- даљи раст pH побољшава таложење, па се у неутралним водама теоријски не очекује постојање раствореног  $\text{Fe}^{3+}$
- међутим анализе приближно неутралних природних вода показују присуство растворних  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  у већим концентрацијама него што дозвољавају производи растворљивости
- разлог: присуство лиганда који везују  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , па се они налазе у облику комплекса, а не јона у раствору
- главни такви лиганди су хуминске супстанце, али и друге органске карбокси киселине- јабучна, лимунска...



- како је  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  растворљивији од  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , очекивало би се да је веће присуство растворног  $\text{Fe}^{2+}$  него  $\text{Fe}^{3+}$  у водама
- међутим, у свим водама које садрже  $\text{O}_2$  успоставља се равнотежа
$$4 \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 4 \text{Fe}(\text{OH})_3 + 8 \text{H}^+ \quad (k = 5,56 \times 10^8)$$
- величина константе равнотеже показује да је померена јако удесно
- при било којој  $[\text{O}_2]$  и рН  $\text{Fe}^{2+}$  се практично потпуно оксидује до  $\text{Fe}^{3+}$
- зато се готово сво гвожђе у природним водама налази у облику комплекса  $\text{Fe}^{3+}$  или  $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- због овога се  $\text{Fe}^{2+}$  готово не може аналитички одредити у водама
- теоријски, само у екстремно киселим водама равнотежа може да буде померена у лево, па да буде присутна нека количина  $\text{Fe}^{2+}$
- чак и тада, у јако киселим отпадним водама и при малој  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]$  је нижа од оних које су најчешће детектабилне

## Органске супстанце у водама

- све воде у природи садрже органске супстанце
- природног су порекла, настају метаболичким процесима живог света и разградњом њихових остатака
- у водама се налазе све органске супстанце које се налазе у природи
- најчешће у екстремно ниским концентрацијама
- нема гомилања, јер стално теку процеси разградње
- у води производи разградње, производи реакција фрагмената разградње, производи оксидације и полимеризације фрагмената разградње
- одређивање компликовано, многе супстанце су слабо дефинисане
- према облику у коме се налазе, деле се на растворене, суспендоване и адсорбоване
- хидрофилне органске супстанце, нпр. алкохоли, се растварају у води



- неке, хидрофобне, су тешко растворне
- скупљају се у агрегате, па су суспендоване у води
- у води има и неорганских састојака (честице минерала, глине)
- они су добра адсорпциона средства, на њима се адсорбују хидрофобне органске супстанце
- неке од њих могу бити у сва три облика
- феноли, нпр., могу бити растворени, јер су хидрофилни, суспендовани (јер се скупљају у агрегате) и адсорбовани на неком адсорбенсу
- угљоводоници и естри су хидрофобне органске супстанце
- нема их у раствореном облику, али могу бити суспендовани или адсорбовани
- права количина у води може да се одреди тек после десорпције
- према пореклу, укупна органска супстанца се дели на аутохтону и алохтону органску супстанцу

- резултат је постојања самог живог света у води
- нпр. излучевине риба, производи распадања алги итд.
- алохтона супстанца је она која је придошла из неке друге средине
- може да дође из ваздуха, земљишта, неког другог воденог тела
- скоро све воде садрже неку количину алохтоне супстанце
- највише садрже реке, јер су под јаким утицајем копна
- алохтона супстанца може бити природна и антропогена
- антропогене алохтоне супстанце су загађивачи, али и неке природне алохтоне супстанце то могу бити
- може се релативно прецизно утврдити одакле потиче алохтони материјал
- може да буде нешто неразграђено: лист, инсект, полен...
- ...али и производи разградње: незасићени и засићени СН, РАН, моносахариди, олигосахариди, олигопептиди, аминокиселине...
- анализама могуће утврдити које је порекло неке супстанце



## Вода као животна средина

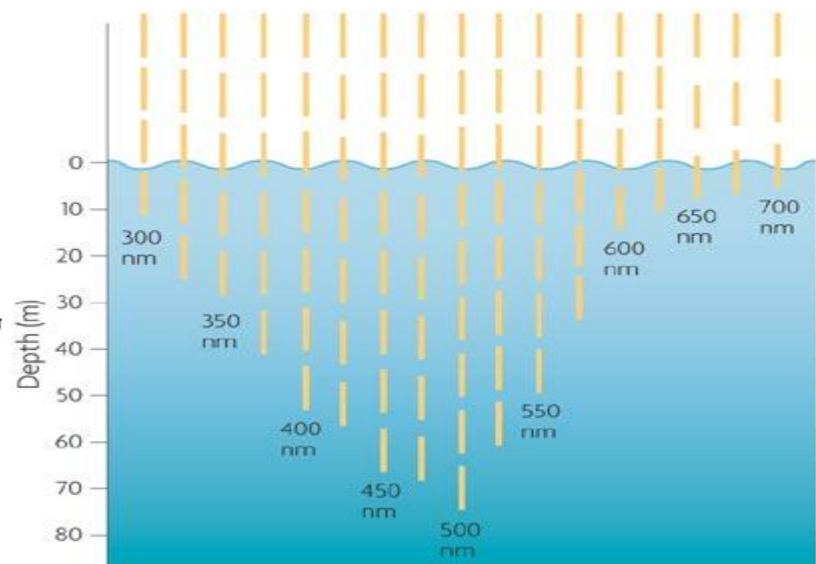
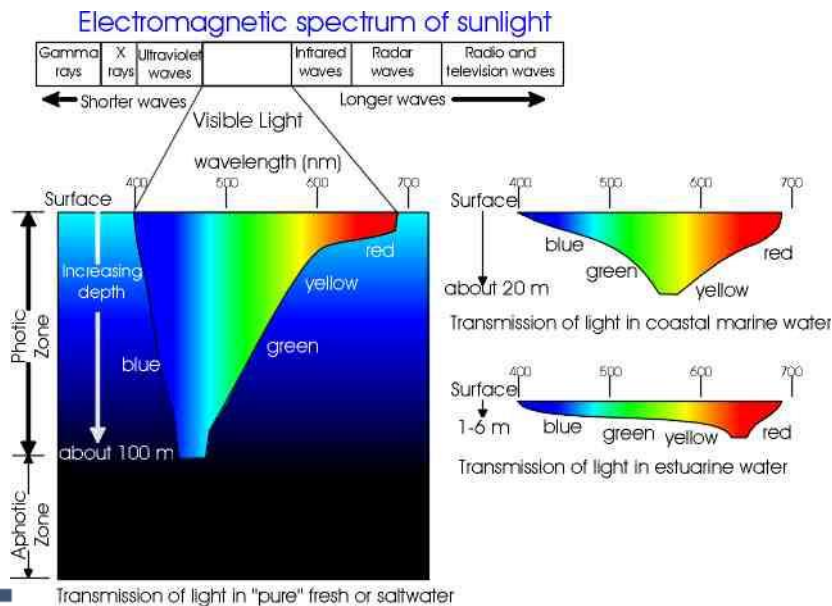
- између делова екосистема и хемијских особина воде постоји веза
- живи свет представља јак хемијски фактор
- биљке и алге врше фотосинтезу, живи свет ствара и трансформише различите супстанце
- када угине од њега настају нове супстанце које се разграђују
- закључак: хемијски састав воде зависи од живог света у њој
- и живи свет у води зависи од њеног хемијског састава
- зависи, генерално, од четири врсте фактора: физичких, физичко-хемијских, хемијских и биолошких
- ови фактори заједно представљају воду као животну средину
- неколико је физичких фактора који имају фундаментални значај
- то су количина енергије (топлоте) коју вода прима и интензитет и састав светлости
- без минималне енергије у систему живи свет не би могао да опстане





- енергија у води: сунчево зрачење и резултат егзотермних процеса
- енергија добијена на други начин много мања од добијене на први
- од интензитета и састава сунчеве светлости зависи фотосинтеза
- светлост допире само до неке дубине, вода је селективно апсорбује
- вода јако апсорбује блиску UV и IR светлост
- вода највише пропушта видљиву светлост, нарочито плаву

## СВЕТЛОСТ



- један мали део видљиве светлости, неопходан за фотосинтезу, продире у веће дубине
- овакав спектар важи за чисту воду, у природи постоје и примесе
- неке воде су у природи обојене, што је најбољи доказ да долази до промене њихових апсорбционих спектра
- већина природних вода има у себи суспендоване честице
- чине воду мутном, тј. рефлектују светлост, и то једнако свих  $\lambda$
- у мутним водама - фотосинтеза само у површинским слојевима
- због ометања фотосинтезе су и природни и антропогени суспендовани материјал загађивачи
- посебну групу представљају физичко-хемијски фактори: рН, редокс-потенцијал, јонска сила, вискозитет, површински напон
- рН вредност је веома значајна, од ње зависи велики број равнотежа и функционисање живог света
- рН површинских вода обично између 5 и 8,5

- живи свет осетљивији на базну, него киселу средину
- због хидролизе ензима у базној средини већи поремећаји
- рН 9 критична вредност за живи свет
- редокс-потенцијал зависи пре свега од  $[O_2]$ , који је најјаче оксидационо средство у води
- зависи и од редукционих врста које су у води
- између редокс-потенцијала и рН постоји веза
- јонска сила је важна јер од ње зависе осмотски процеси, а они утичу на преношење супстанци кроз биолошке мембране
- ако је јонска сила велика, то може да неповољно делује на живи свет, нагле промене јонске силе су такође шок
- хемијски фактори се могу поделити у три групе: ограничавајуће, регулишуће (контролишуће) и токсичне (смртне, леталне)
- ограничавајући фактори су супстанце које су природно присутне у веома ниској [], а од њих у великој мери зависи живи свет

- фосфати- мала промена [] изазива велике промене у води
- фосфор улази у састав ензима, па је углавном везан у живом свету
- ограничавајући фактор може бити и азот, али не елементаран, већ у облику једињења (нитрата, нитрита, амина)
- у природним водама је присутан у веома ниским []
- од његове доступности зависи развој живог света
- Либигово правило из 1840 (закон минимума)
- свака супстанца важна за живи свет може бити ограничавајући фактор, ако је нема довољно, а све друге супстанце су присутне у изобиљу
- ако се [] супстанце која је ограничавајући фактор повећа до веће [] од нормалне, она више није ограничавајући фактор
- живи свет почиње да се знатније развија → долази до загађења воде

- ако су ограничавајући фактор N и P, процес се зове еутрофикација
- настаје стање са вишком хране или **еутрофно стање**
- насупрот еутрофном стању је стање сиромашно у хранљивим супстанцама, односно **олиготрофно стање**
- наступа када се ограничавајући фактори налазе у великом мањку
- између ова два стања налази се прелазно, **мезотрофно, стање**
- ово стање је равнотежно
- у неким случајевима настаје **дистрофно стање** → високи садржај хуминских супстанци и ниски садржај других органских супстанци
- вода се, у таквом стању, понаша као загађена
- у олиготрофним водама не може да дође до наглог и бујног развоја живог света, то су најчистије воде
- у њима је живи свет слабо присутан, а висока је  $[O_2]$ , није изражена фотосинтеза- планински потоци и друге бистре воде

- сва стања вода, а нарочито еутрофно, могу бити природна, али и антропогена, изазвана загађивачима
- ако у природну воду улази отпадна са доста хранљивих састојака, долази до бујања живог света
- генерално, пожељно је да воде буду мезо- и олиго-, а не еутрофне
- стање воде се одређује преко неколико параметара
- **[P], [C<sub>ОРГАНСКИ</sub>]**- говори о количини биомасе, органска продукција- прираштај биомасе по m<sup>2</sup> за одређени временски период и садржај хлорофила-у води је након распадања биљног света
- помоћу ова четири хемијска параметра, воде се разврставају у једно од три стања
- за правилну класификацију се морају утврдити барем два параметра, што није увек лако
- регулишући (контролишући) фактори контролишу промет кроз биолошке мембране

- то се пре свега односи на пренос јона ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), тј. супстанци које дају јонску силу воде
- токсични фактори су отрови, супстанце које директно неповољно делују на живи свет и при ниској [] могу да буду летални
- много је таквих супстанци: феноли, већина пестицида, нека нитро једињења,  $OH^-$  јони у високој []
- велика је разноврсност у осетљивости живог света на токсичне факторе
- аеробни микроорганизми су генерално осетљивији од анаеробних
- код разних врста риба знатне разлике у осетљивости на  $C_6H_6$
- биолошки фактори обухватају разне интеракције
- једна врста делује на другу првенствено преко ланца исхране
- има и других дејстава: симбиозе, антибиозе, различитих хемијских дејстава једне врсте на другу или друге
- нпр. неке алге стварају супстанце које су отровне за многе друге врсте - тиме бране станиште



- неке плесни стварају токсичне супстанце за микроорганизме
- у некој води може постојати више биолошких заједница
- ако се посматра дубински профил неке воде, уочавају се три основна типа заједница
- планктонска заједница заузима највећи, средишњи део воденог тела
- бентон је животна заједница на дну
- неустон је површински филм воде- специфична, најтоплија област, која прима највише зрачења, у њој је, због фотосинтезе и контакта са атмосфером, највећа [O<sub>2</sub>]



## Сапробна стања

- биолози уочили да постоји веза између стања загађености неке воде и живог света који у њој живи
- понашање живог света зависи од концентрације загађивача
- успевају да семиквантитативно, приближно, описују понашање неких организама и дају на основу тога оцену загађености
- на пример, мере боју неког организма, или брзину кретања, ако зависе од загађености
- на основу тога дају оцену о загађености, што је брже него да раде хемијске анализе
- 1909. хидролози објавили систем класификације вода у категорије према загађености, и то на основу живог света у њима
- тада воде класификоване у четири категорије, четири сапробна стања
- исти систем, мада доста усавршен, практично важи и данас

- хемичари се трудили да дају хемијски основ овој биолошкој подели
- основ класификације јесте биолошки, али подразумева низ хемијских параметара који су тачно дефинисани и карактеришу одређено биолошко стање
- до оцене стања се долази тачним пребројавањем живог света у узорку воде, као и његовим разврставањем у врсте, подврсте итд.
- резултати се уврштавају у формулу која даје коначну категорију
- IV или полисапробна категорија као главну карактеристику има огроман број бактерија ( $> 1 \times 10^6/\text{ml}$ )
- другог живог света готово да и нема
- $[\text{O}_2] \approx 0$ , [органска супстанца] висока
- осим бактерија у оваквим водама могу да живе само неке протозое

- органска супстанца у овим водама се добрим делом налази у макромолекулском облику
- има је много, микроорганизми не стижу да је разграде
- ипак, има и веома мало деградационих производа
- концентрације  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  у овим водама су високе
- на мапама се обележавају црвеном бојом
- воде III или  $\alpha$ -мезосапробне категорије представљају почетак оксидационе средине, мада је у њима  $[\text{O}_2]$  нестабилна
- концентрација бактерија је приближно  $1 \times 10^3/\text{ml}$ , појављују се алге које могу да врше фотосинтезу, неке плесни, пужеви, шкољке
- у зависности од тога има ли или не  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  не постоји или постоји
- стање осцилује између анаеробног и аеробног
- овакве воде садрже и нешто макромолекула који су добрим делом разграђени
- органске супстанце се разграђују углавном анаеробним, нешто мање аеробним процесима

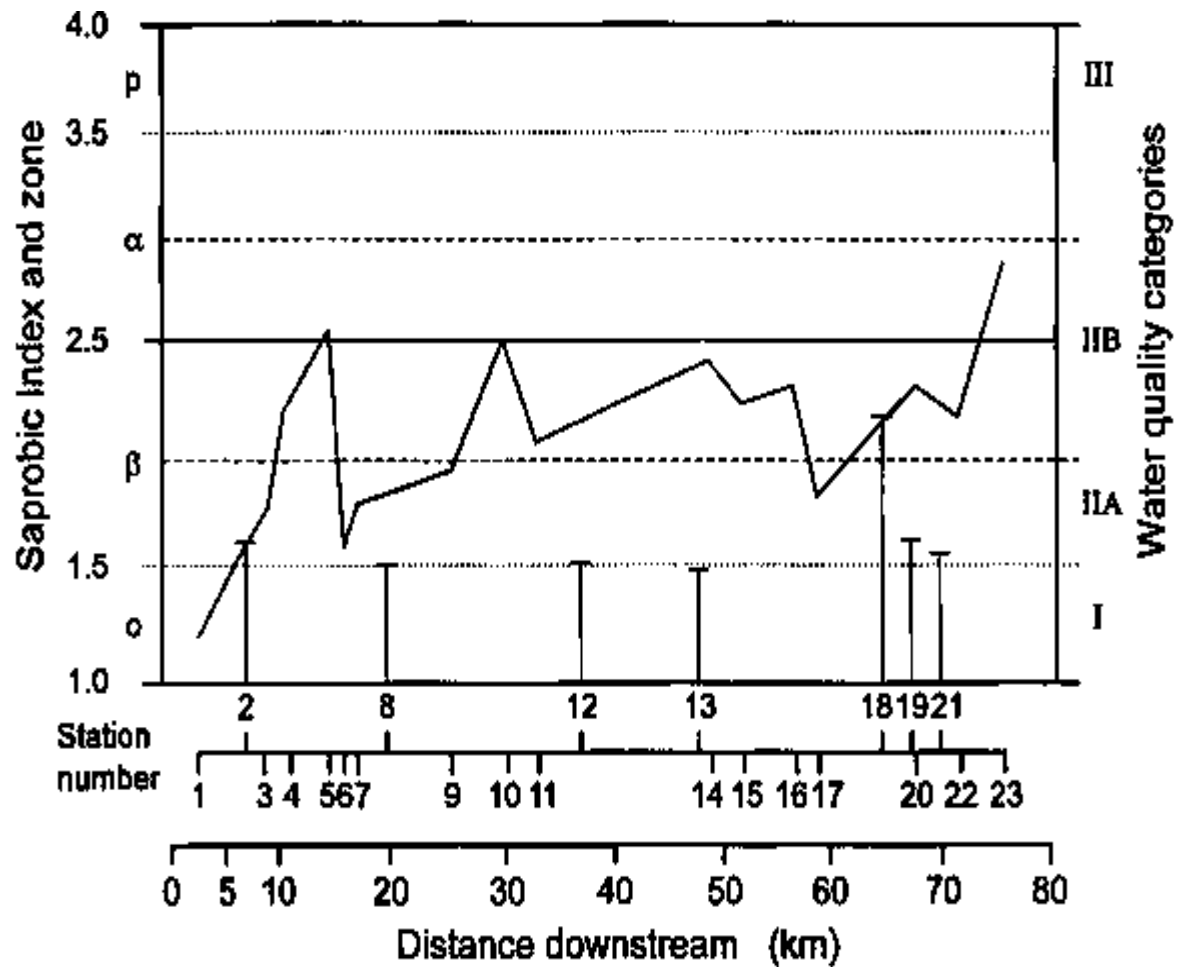


- на мапама се означавају жутом бојом
- воде II или β-мезосапробне категорије се означавају зеленом бојом
- концентрација бактерија је мања од  $1 \times 10^3/\text{ml}$
- у њима је  $[\text{O}_2]$  већа од нуле и стална, па не садрже  $\text{H}_2\text{S}$
- ипак, могуће је појављивање  $\text{H}_2\text{S}$  на местима заштићеним од струјања
- нема ни макромолекулске органске супстанце, која је, услед постојања довољне количине кисеоника, аеробно разграђена
- у овим водама живе све врсте алги и риба, постоји подводна вегетација
- ово је нормално стање и пожељно је да воде буду у II категорији
- воде I или олигосапробне категорије се означавају љубичастом бојом
- у ове воде су убрајају веома чисте, бистре воде (планински потоци и реке) код којих је концентрација бактерија мања од  $1 \times 10^2/\text{ml}$

- $[O_2]$  је веома висока, и близу границе засићења овим елементом
- органске супстанце су присутне у веома ниској концентрацији, углавном као хуминске супстанце
- у овим водама нема много живог света, нема много врста ни много јединки унутар врста
- у овим водама живе племените врсте риба, пастрмке на пример
- ово су четири основне категорије у које се класификују воде у природи
- III или  $\alpha$ -мезосапробна и II или  $\beta$ -мезосапробна категорија имају неколико поткатегија
- постоје још две врсте, воде боље од вода I и лошије од вода IV категорије, али се оне не класификују и не улазе у закон
- вода боља од вода I категорије је катаробна вода
- то је вода типа бунарске, пијаћа вода
- садржи доста  $O_2$  и растворених соли, не садржи органске супстанце, у њој једва да има бактерија



- у природи оваквих вода има веома мало
- вода лошија од вода IV категорије је вода ван категорија
- садржи токсичне супстанце у чијем присуству не може да се развија ни један живи систем
- нема живих бића, ова вода се може сврстати хемијски, али не биолошки
- само природне воде се категоризују, отпадне се не категоризују
- категоризација је важна, јер представља основу за креирање поступка за пречишћавање вода до техничке или пијаће
- сапробно стање дуж тока реке може да се мења





# Water quality of the Danube and its tributaries 2002

