

zaštita okoliša

Uređuje: Vjeročka Vojvodić

Karakterizacija otopljenih organske tvari u vodama

Prenosimo veći dio članka gore navedenog naslova, autora J. A. Leenheera i J. P. Crouéa, objavljenog uz geslo "Razumijevanje nepoznate strukture ključ je za bolju obradu pitkih voda" u časopisu *Environmental Science & Technology* od 1. siječnja 2003. godine.

Priroda i svojstva otopljenih organske tvari u vodi od bitnog su interesa za sva pitanja ekosustava voda, bilo da izaziva zabrinutost iz estetskih razloga zbog boje, okusa ili mirisa, bilo da veže i sudjeluje u prijenosu anorganskih i organskih zagađivala ili je izvor ugljika ili posreduje u fotokemijskim procesima. Otopljeni organska tvar (engl.: dissolved organic matter-DOM) također je glavni reaktant i produkt biogeokemijskih procesa u kojima predstavlja izvor ugljika i energije za živi svijet te u vodi kontrolira koncentracije otopljenog kisika, dušika, fosfora, sumpora, brojnih tragova metala kao i kiselost.

DOM i humus u zemlji imaju slične kemije i ispitivanja su stvarno pokazala da humusne tvari, operacijski definirane, obično imaju oko 50 % isti sastav kao i otopljene organske tvari u prosječnoj riječnoj vodi. Ipak, koncentracija, sastav i kemija DOM visoko su varijabilne i ovise o izvorima organske tvari (alohtona ili autohtona), o temperaturi, ionskoj jakosti, pH, glavnom sastavu kationa u vodi, o procesima na površinama adsorbenta koji kontroliraju topljivosti te o fotolitičkim i mikrobiološkim razgradnim procesima.

U ovom članku raspravlja se o molekularnoj strukturi DOM u slatkim vodama u kojima je najveći postotak organskog materijala karakteriziran na razini sastojaka.

Molekularna masa otopljenih organske tvari nalazi se u rasponu od nekoliko stotina od 100 000 daltona (Da), što spada u koloidni raspon veličina. Humusne tvari smatrale su se makromolekulama, ali su novija istraživanja vodenih ekstrakata humusne tvari iz zemlje, lignita i vode pokazala da primarnu molekularnu strukturu čine relativno male molekule od 100 do 1000 Da, a makromolekularne karakteristike rezultat su agregata nastalih vodikovim vezama, nepolarnim interakcijama i polivalentnim interakcijama kationa. DOM je kompleksna smjesa aromatskih i alifatskih ugljikovodičnih struktura na koje su vezani amidne, karboksilne, hidroksilne, ketonske i druge funkcionalne skupine. Heterogenost molekularnih agregata u prirodnim vodama povećava kompleksnost otopljenih organske tvari.

Neki su istraživači zaključili da se humusne tvari ne mogu karakterizirati na molekularnoj razini. Međutim, nova saznanja koja su pokazala da male molekule čine glavninu otopljenih organske tvari olakšavaju karakterizaciju DOM.

Istraživanja voda mogu se podijeliti u dvije kategorije:

- istraživanje cjelokupne vode u kojem se DOM karakterizira zajedno s pripadnim anorganskim sastojcima,
- istraživanje frakcija izoliranih iz vode zajedno s pripadnim anorganskim sastojcima.

Istraživanja cjelokupne vode

Određivanje ukupnog organskog ugljika (engl. TOC) najčešće se primjenjuje za izražavanje količine prisutne organske tvari (engl. OM) u sustavima voda. Sinonim za TOC često je NOM (*natural*

organic matter) budući da organska zagađivala u prirodnim sustavima čine beznačajnu frakciju TOC.

Prva karakterizacija NOM može se temeljiti na operacijski definiranoj podjeli na dvije frakcije, na otopljeni i partikularni organski ugljik (engl. DOC i POC). POC je frakcija koja zaostaje na membrani veličine pora od 0,45 μm , a DOC je frakcija s organskom tvari koja prolazi kroz istu membranu. POC se najčešće u vodama nalazi u malim količinama (manje od 10 % u ukupno prisutnoj organskoj tvari). Udio POC raste s veličinom i protokom rijeke. Koncentracije DOC u podzemnim vodama iznose oko 0,1 mg L^{-1} te 50 mg L^{-1} u močvarama.

Koncentracije DOC ne ovise samo o prirodi riječnih bazena nego i o sezonskim varijacijama i unosu partikularne organske tvari ispiranjem tla ili cvjetanjem alga. Većina NOM biološki se sporo razgrađuje, a manji biološki razgradljiv dio organske tvari (engl. BOM) može se mjeriti na temelju operacijski definirane upute, kao što je biorazgradljivost u zadanom vremenu. BOM se izražava kao biorazgradljivi otopljeni organski ugljik (engl. BDOC) ili kao organski ugljik koji se može asimilirati (engl. AOC) koji rezultira proizvodnjom biomase, ovisno o primijenjenoj metodi. Pregled rijeka u SAD-u i Francuskoj pokazao je da se sadržaj BDOC nalazi u rasponu vrijednosti od nekoliko postotaka do 40 % te da varira s porijeklom NOM. Autohtona NOM koju proizvode makrofiti, alge i bakterije biološki je razgradljiva od alohtone organske tvari koja je pedogenog porijekla. Ovisno o vrsti postupka, kemijske i biološke obrade koje se primjenjuju kod proizvodnje pitke vode bitno utječu na porast ili smanjenje razgradljive frakcije NOM.

Otopljeni organske tvari DOM obično se karakterizira frakcionacijom u različite frakcije na smolama kao sorbentu. Postupak izolacije humusnog materijala (humusna i fulvična kiselina) pomoću XAD-8 smole široko se primjenjuje i temelj je jednostavne analize otopljenih organske tvari kojom se određuje raspodjela takozvanog humusnog/nehumusnog materijala u sirovoj i obrađenoj pitkoj vodi. Drugi načini frakcionacije zahtijevaju seriju od dvije kolone sa XAD-8 smolom u kojima se nehumusna frakcija otopljenog organskog ugljika operacijski definira kao "transfilni" DOC. Dvije male kolone u seriji zahtijevaju samo nekoliko stotina mililitara vode za određivanje raspodjele DOC između operacijskih kategorija koje se temelje na polarnosti. Oznake "hidrofobno", "hidrofilno", "kiselost", "lužnato" i "neutralno" upućuju na dominantna svojstva frakcija DOM te pokazuju da su mnoge molekule otopljenih organske tvari amfifilne i amfoterne. Pomoću treće kolone sa smolom tipa anionskog izmjenjivača hidrofilna organska tvar može se nadalje frakcionirati na nabijene i neutralne otopljenih organske spojeve.

Dodatna mjerenja pomoću spektrofotometrijskih metoda kao UV apsorbancija i fluorescencija mogu nadopuniti mjerenja otopljenih organske tvari u različitim studijama.

U okviru spektrofotometrijskih analiza apsorbancija vidljivog i UV svjetla površinskih voda široko se primjenjuje za analizu aromatskih kromofora u NOM, posebno u molekulama humusnog materijala otopljenog u vodi. Molekule tipa humusnog materijala također se smatraju odgovornim za fluorescenciju organske tvari u prirodnim vodama.

Kako je pokazano u mnogobrojnim studijama, UV vidljivi spektar organske tvari u prirodnim vodama širok je i jednoličan jer je broj mogućih kromofora velik te nema spektar koji se može lako

razlikovati. Nekoliko UV vidljivih apsorbancijskih omjera predloženo je za karakterizaciju spektrometrijskog profila organske tvari u tlu. Međutim, većina istraživanja u vodi pruža ograničen broj podataka o apsorbanciji kod 254 nm koji mogu poslužiti kao gruba mjera ukupne koncentracije organske tvari u vodi.

Specifična UV apsorbancija (SUVA ili SUVA₂₄₅) definira se kao UV apsorbancija uzorka kod 254 nm podijeljena s koncentracijom otopljenog organskog ugljika (DOC) u uzorku. U velikom broju frakcija NOM ugljik-13 nuklearna magnetska rezonancija (¹³C-NMR) primjenjuje se za određivanje korelacije između SUVA i sadržaja aromatskog ugljika.

Vode s visokim vrijednostima SUVA općenito su obogaćene hidrofobnom organskom tvari kao što su humusne tvari. Zbog toga SUVA upućuje na aromatske komponente u otopljenoj organskoj tvari, pa se može koristiti za procjenjivanje kemijske prirode DOC na danj lokaciji. Taj parametar primjenjuje se i u industriji voda kao zamjenski parametar u monitoringu lokacija za dezinfekciju prekursora bioproizvoda. Međutim, treba naglasiti da u tim mjerenjima visok sadržaj nitrata u vodama s niskom koncentracijom otopljene organske tvari može dovesti do interferencije.

Uz kromofore i fluorofori se vežu uz humusni materijal u organskoj tvari u vodi. Tako je kumarin, fotooksidacijski produkt nastao iz katehol-razgradnih produkata lignina, predložen kao dugovalni fluorofor otopljene organske tvari u slatkim vodama. Novija su istraživanja kinona koji nastaju oksidacijom fenola također ukazala na njihovo značajno sudjelovanje u fluorescenciji humusne tvari izolirane iz sedimenta mora. Obično se razlikuju dva zasebna fluorofora i to fluorofori koji su slični humusnim fluoroforima te oni koji su slični proteinskim fluoroforima.

Premda manje od 1 % aromatskih spojeva u NOM emitira svjetlo kao fluorofore, trodimenzionalna fluorescentna spektroskopija privlačna je analitička metoda jer je gotovo za red veličine osjetljivija za NOM nego UV apsorbancija.

Karakterizacija NOM prema veličini molekula ovisna je o stupnju agregacije i interakcija s medijem koji se koristi za frakcioniranje prema veličini. Sekvencijalna ultrafiltracija primjenjuje se za razdvajanje s niskom rezolucijom, dok se kromatografija za razdvajanje prema veličini primjenjuje za razdvajanje s višom rezolucijom. Nedavna je studija usporedila te dvije tehnike i pokazala da niti jedna ne daje apsolutnu mjeru molekularne težine NOM.

Kaskadne ultrafiltracijske membrane upotrebljavaju se za karakterizaciju otopljenog organskog ugljika prema veličini uz razumijevanje da na dobivenu raspodjelu molekula prema veličini utječu pH, ionska jakost, tip membrane, pritisak i kalibracijski standardi.

U nastavku dijela članka posvećenog karakterizaciji organske tvari frakcionirane prema veličini molekula navode se opširniji rezultati dobiveni usporedbom različitih tehnika.

Sljedeća opisana tehnika za karakterizaciju organske tvari u vodama je piroliza GC/MS. Brzim zagrijavanjem na visokim temperaturama prirodni i sintetski biopolimeri raspadaju se na termalne produkte s manjom molekularskom masom. Pokazalo se da je metoda piroliza-GC/MS bolja od metode piroliza-MS.

S obzirom da prisutnost anorganskih soli u uzorcima izoliranim iz prirodnih voda ima neznatni utjecaj na fragmentaciju organske matrice, mogu se primijeniti jednostavni postupci za koncentriranje kao što je reverzna osmoza i otparavanje pod tlakom za skupljanje uzorka za GC/MS analizu.

Prednost postupka pirolize je u tome što se prirodni biopolimeri mogu jasno odrediti jer daju vrlo specifične fragmente s malo interferencija između polimera. U članku su u tablici prikazani glavni fragmenti dobiveni pirolizom koji se najčešće nalaze u pirokromatogramima NOM iz prirodnih voda. Navedeni su dominantni tipovi biopolimera (polisaharidi, aminošećeri, proteini,

polifenolni sastojci, lignini, tanini, DNA i polihidroksibutirati) kao i glavni fragmenti dobiveni pirolizom.

Nezavisno od metode izolacije, NOM iz različitih izvora ima slične podjedinice koje se dobivaju pirolizom, ali postotni udio pojedinih strukturnih podjedinica bitno se razlikuje od uzorka do uzorka te predstavlja specifičnu osobinu određenog organskog materijala. Površina pika određenog pirokromatograma također se može upotrijebiti za procjenu relativnih odnosa glavnih biopolimera u matrici originalnog uzorka. Varijabilnost raspodjele biopolimera u frakcijama NOM koja je dobivena pirolizom podudara se sa strukturnim razlikama dobivenih pomoću drugih analitičkih tehnika kao što su ¹³C-NMR, elementarna analiza i analiza specifičnih spojeva. Međutim, zbog razlike u odazivu biopolimera tijekom termalnog stresa (biopolimeri i strukturne jedinice ponašaju se energetski različito za vrijeme termalnog stresa) zaključci o specifičnim osobinama izvedeni iz pirokromatograma vjerojatno ne odražavaju prave relativne omjere glavnih tipova biopolimera u originalnom uzorku. Razgradnja biopolimera NOM prirodnim procesima u okolišu također maskira određivanje NOM pomoću pirokromatograma. U članku se detaljnije navode primjeri koji opisuju gore navedene zaključke te se pažnja usmjerava na frakcionaciju, izolaciju i karakterizaciju DOM.

Sveobuhvatni postupak za karakterizaciju organske tvari poznat je kao metoda frakcionacije DOC koja razvrstava otopljenu organsku tvar na temelju polarosti molekula na hidrofobne i hidrofилne frakcije, zatim na temelju kiselih, neutralnih i bazičnih svojstava, na temelju karakteristika grupa spojeva, na temelju karakteristika specifičnih spojeva kao i kompleksnim karakteristikama spojeva. Ta je frakcionacija poboljšana u preparativnu metodu u kojoj su frakcije otopljene organske tvari kvantitativno izolirane, iz njih su uklonjene soli i poslije postupka sušenja kod niskih temperatura pojedinačno su karakterizirane. U članku je detaljno opisan postupak preparativne frakcionacije uz shematski prikaz. Uz shemu su navedene i cijene analiza pa analiza DOC (svaki uzorak mjeri se dva puta) stoji 30 USD, 300 USD stoji analitička frakcionacija i ovisi o koncentraciji organske tvari i volumenu koji se mora obraditi (20–200 L), 3 000–6 000 USD plaća se za preparativnu frakcionaciju s infracrvenim i ¹³C-NMR karakterizacijom. U nastavku članka pokazana je slika i objašnjenje masenog spektra fulvične kiseline izolirane iz Suwannee River i na kraju se opisuju izazovi za istraživača u području karakterizacije organske tvari.

Karakterizacija organske tvari od grupa spojeva do specifičnih spojeva te sinteze standarda sadašnji je izazov za istraživače. Karakterizacija DOM na razini molekula pruža specifične informacije o prekursorima (lignini, tanini, terpenoidi, proteini i drugi), o procesima proizvodnje DOM (birozgradnja, kondenzacija, fotoliza) te o reaktivnim spojevima u otopljenoj organskoj tvari. Sastojci antropogenog porijekla također se mogu na molekularnoj razini razlikovati od prirodne organske tvari.

Cijene navedene u članku za karakterizaciju grupa spojeva previsoke su za uobičajene monitoring projekte za praćenje stanja u vodama, ali sve veći napredak metoda piroliza/GC/MS i termokemolize/GC/MS vjerojatno će u budućnosti bitno smanjiti cijene analiza. Da bi postale sveobuhvatne i sigurne, moraju se kalibrirati s modelnim spojevima koji se podudaraju sa strukturom prirodne otopljene organske tvari u vodi.

U članku su navedeni samo neki od mnogih izazova za istraživače. Ispitivanja otopljene organske tvari ubrzano se razvijaju s puno uzbudljivih i korisnih primjena. Zbog sve veće potrebe za zaštitom izvora pitke vode i recikliranja vode velika je i potreba za razumijevanjem prirode i svojstava otopljene organske tvari.

Uz 40 citata i elektronsku adresu autora u članku se nalazi i adresa na internetu na kojoj se mogu dobiti dodatne informacije veza uz problematiku opisanu u članku: <http://pubs.acs.org/est>.

Prof. dr. sc. Oleg Ščedrov napisao je i objavio prikaz knjige *Industrijal Ecology* u časopisu *Radi i sigurnost* (vol. 7, 2003., br. 1). Zbog aktualnosti teme prikaz u cijelosti prenosimo.

Prikaz knjige

Industrijska ekologija*

Izraz *industrijska ekologija* spominje se prvi put u SAD-u 1989. godine. Industrijska ekologija nova je znanost koja uspoređuje industrijsko društvo s prirodnim ekosustavima i nastoji postići industrijsku proizvodnju bez ikakvih otpadaka, krutih, tekućih ili plinovitih. Teži uspostavi ravnoteže industrijskog razvoja i održivog korištenja prirodnih sirovina kojih je sve manje. Cilj industrijske ekologije jest održivi razvoj (*Sustainable Development*). To je suvremeni način razmišljanja o ovisnosti gospodarstva i okoliša. Pošto se industrijska ekologija odnosi na industrijsku proizvodnju, ona zahtijeva dobro poznavanje djelatnosti industrije, postupanja s okolišem i uzajamnog djelovanja s društvom, a takva je kombinacija struke rijetka.

Ova knjiga prvi je sveučilišni udžbenik koji omogućuje temeljit uvid u industrijsku ekologiju. Autori su nastojali da knjiga bude i koristan priručnik onima čija je osnovna struka industrija, ili okoliš, ili pak društvo, odnosno onima koji surađuju sa stručnjacima takvih područja.

Knjiga je podijeljena na pet dijelova. Svaki dio obuhvaća nekoliko poglavlja. Prvi dio uvod je u industriju i društvo i, u prva tri poglavlja, daje kratki opis predmeta. Nastoje se ispitati smjerovi i uzori industrijskog razvoja i utjecaji na okoliš, pogotovo tamo gdje su veze industrije i okoliša očite. Drugi dio, u četiri poglavlja, obrađuje fizičke, biološke i društvene sustave. To je građa unutar koje djeluje industrijska ekologija. Obrađuju se mogućnosti i ograničenja svih ovih područja. Pojedina poglavlja bave se biološkim sustavima, prirodnim sirovinama naše planete i stajalištima društvenih znanosti. Prema tome industrijska ekologija, čiji su temelji tehnologija, ima izričita obilježja međuznanstvenosti (međudisciplinarnost). Treći dio, u jedanaest poglavlja, obrađuje izvedbu za okoliš. Razmatraju se najvažnija dostignuća industrijske ekologije, njezin središnji koncept i okviri unutar kojih ona djeluje. Potanko je obrađeno određivanje životnog ciklu-

sa proizvoda. To obuhvaća podrijetlo sirovina, dobivanje i preradu sirovina, potrebnu energiju, industrijsku proizvodnju, isporuku i koristan život gotovog proizvoda te sudbinu proizvoda nakon odlaganja na otpad. Temeljito se razmatra kako izvedbe mogu utjecati na okoliš tijekom cijelog ciklusa trajanja proizvoda, uključujući postupke proizvodnje. Četvrti dio je industrijska ekologija poduzeća. U tri poglavlja obrađuje se uvođenje industrijske ekologije u okoliš poduzeća, da bi se "ozelenila" poduzeća. Peti i zadnji dio knjige je sistematska industrijska ekologija. Sa- stoji se od pet poglavlja: Industrijski ekosustavi, Analiza sirovina i protoka tvari, Razvitak sistematskih analiza, modela i scenarija, Tehnologija i tehnika upravljanja sustavima Zemlje i Budućnost industrijske ekologije. Među ostalim, naveden je primjer Kalundborga u Danskoj, tzv. industrijske simbioze. U tom gradiću postoji grupa industrijskih poduzeća u bliskom susjedstvu, koja izmjenjuju i međusobno koriste nus-proizvode, odnosno otpatke. Ova suradnja i povezivanje započelo je 1972. iz financijskih pobuda. Lanac suradnje stalno se razvija i povećava. Tek kasnije uočeno je da sve to zapravo koristi očuvanju okoliša. Postupno se razvio sistematski "način mišljenja" o okolišu. Takav način mišljenja može se primijeniti i u mnogim drugim industrijskim kompleksima. Mnogo je radova objavljeno o Kalundborgu kao o čistom industrijskom gradu, eko-parku, odnosno industrijskoj simbiozi. U ovom, petom, dijelu knjige obrađena su poduzeća i društva kao sustavi, pokušava se riješiti kako bi ljudski rod mogao shvatiti probleme okoliša i prirodnih sirovina te kako bi se moglo usmjeriti prema održivom razvoju. Tako, praktički dio ove knjige savjetuje kako ispraviti naše ponašanje prema okolišu, dočim sustavni pristup u zadnjem dijelu knjige pomaže odrediti smjernice. Autori razmatraju izgled za budućnosti i potiču razmišljanja o odnosima industrije i okoliša u rasponu od nekoliko generacija. Knjiga sadrži 83 vježbe za studente.

U Europi izraz industrijska ekologija nije udomaćen, Koristi se naziv *čistija proizvodnja* (*Cleaner Production*), a to je zapravo jedan dio industrijske ekologije.

Priradio: prof. emerit. dr. sc. Oleg Ščedrov

* Greadel, T. E., Allenby, B. R.: *Industrial Ecology* (Industrijska ekologija), Upper Saddle River, N. J., U.S.A., Pearson Educational, drugo izdanje, 2003, str. 363.