

Hemijske osobine vode

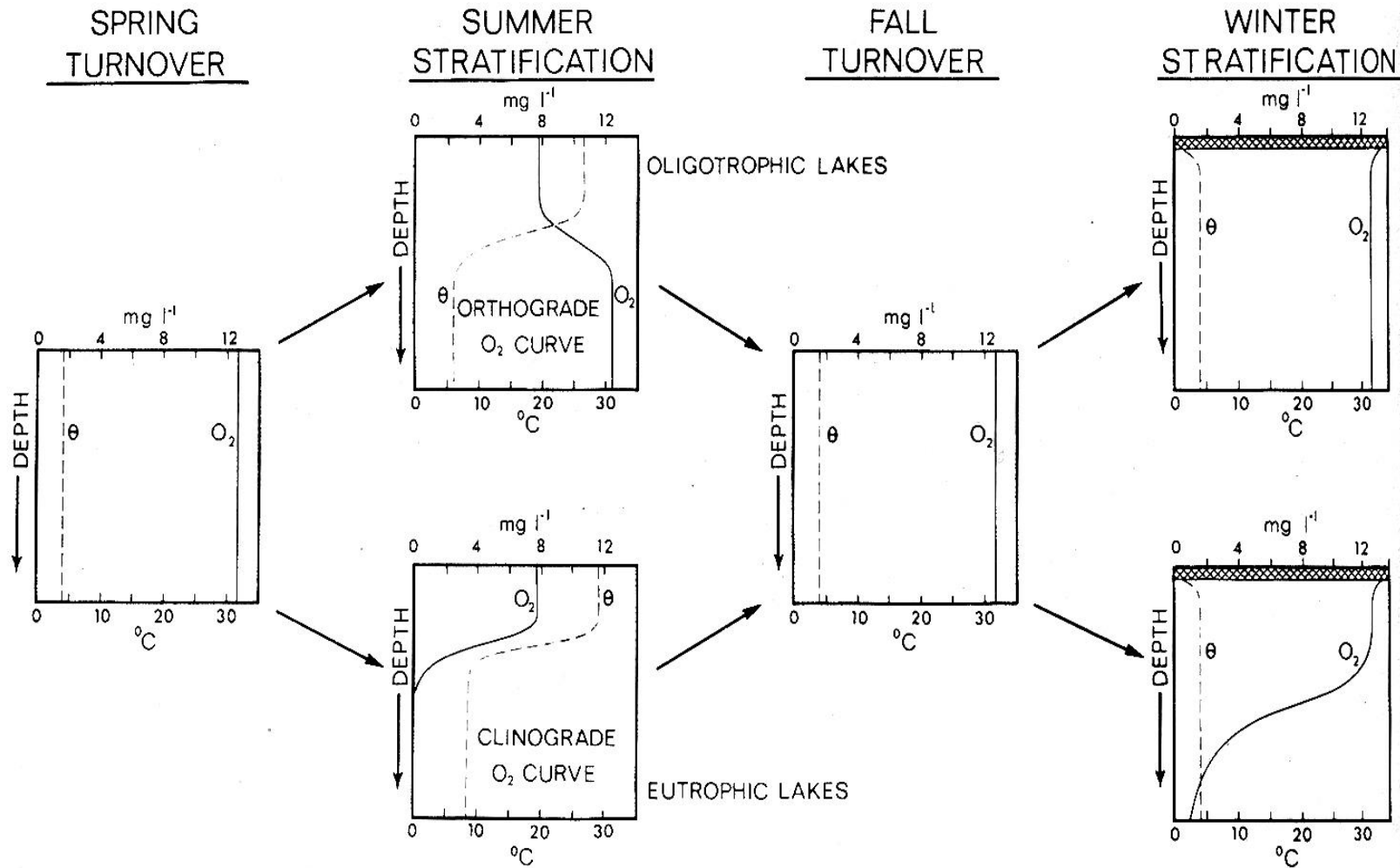
# U prirodi ne postoje hemijski čiste vode

- Glavne komponente prirodnih voda su:
  - kiseonik i ugljen-dioksid (gasovi)
  - koncentracija  $H^+$ , pH
  - koncentracija soli
  - koncentracija N i P (nutrijenti)
  - koncentracija Si, Mn, Fe i drugih mikroelemenata

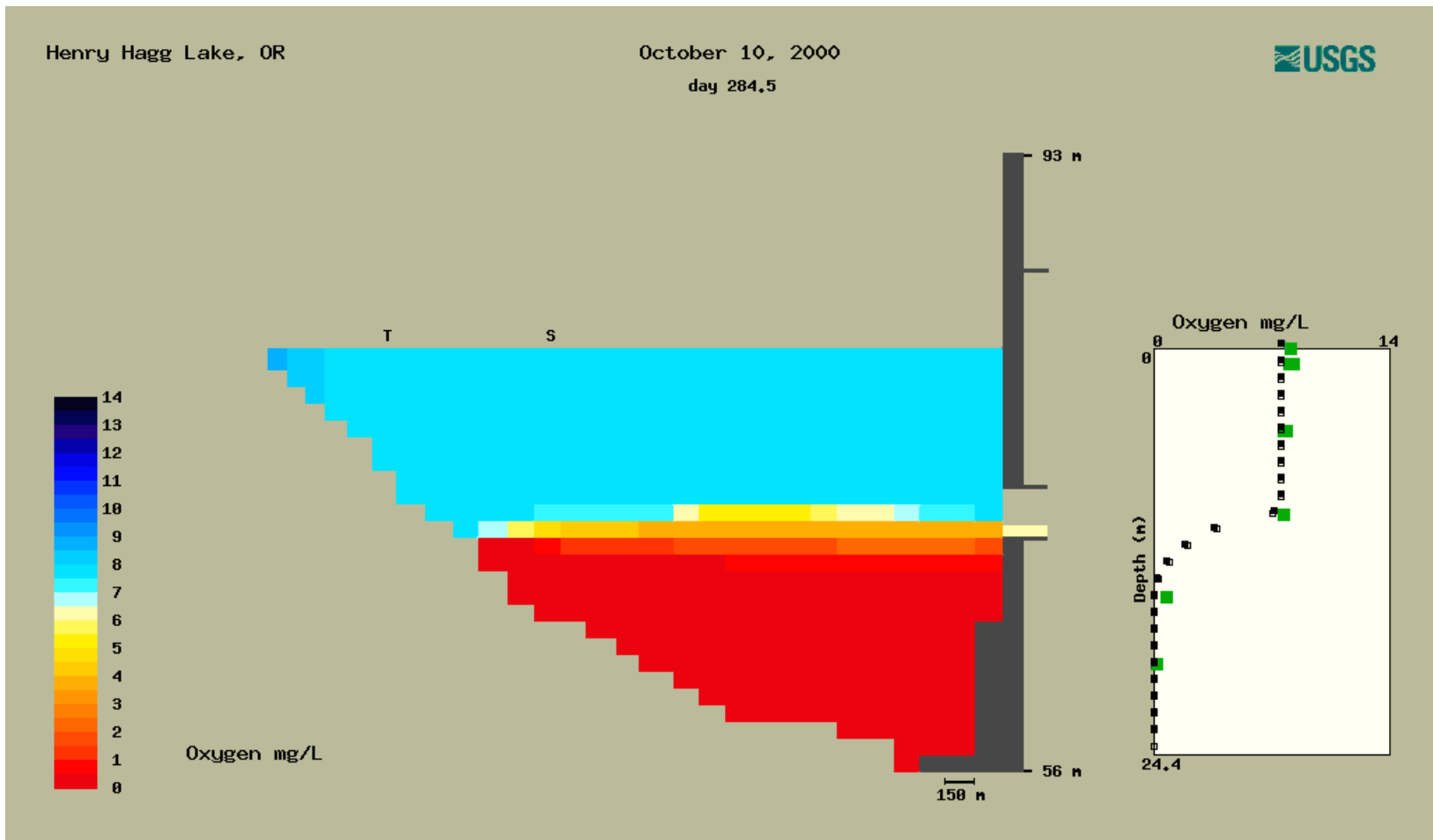
# Kiseonik

- aerobni organizmi
- rastvoren u vodi
- izvori kiseonika u vodi
  - difuzijom iz atmosfere
  - iz fotosinteze
- rastvorljivost kiseonika u vodi zavisi od:
  - temperature
  - atmosferskog i hidrostatičkog pritiska
  - saliniteta (20% manja u morima)
  - meteoroloških uslova

# Distribucija kiseonika u jezerima



# Klinogradna kriva kiseonika u jezeru Henry, oktobar 2000



# Varijacije u rasporedu kiseonika

- metalimnionski maksimum
  - tokom leta
  - epilimnion ima manje O zbog toplije vode
  - hipolimnion ima manje O zbog velike potrošnje
  - metalimnionski maksimum
    - fotosintetska aktivnost (*Oscillatoria*)
    - akvatične makrofite u jezerima sa strmim obalama
    - dubina 3 - 10m

# Varijacije u rasporedu kiseonika

- metalimnionski minimum kiseonika
- tokom leta
- uzroci:
  - razgradnja organske materije
  - veliki broj zooplanktonskih račića
  - biogena oksidacija metana (metanske bakterije)

# Varijacije u rasporedu kiseonika

- litoralne akvatične biljke i epifite stvaraju velike količine kiseonika fotosintezom
  - dnevno noćna kolebanja
- na kraju vegetacijske sezone biljaka dolazi do deficita kiseonika usled masovnog uginuća. Nastaje **anoksija**.
  - letnji pomor ribe



# Horizontozotalne varijacije kiseonika u jezeru

- usled hipertrofije fitoplanktona
- kod jezera sa puno zaliva
- veštačke akumulacije gde O zavisi od režima pražnjenja i punjenja
- zimi pod ledom, sa ili bez snega
- zagađenje

# Deficit kiseonika

- je razlika u kol. O na početku i na kraju stratifikacije na određenoj dubini
  - ukazuje na odnos trofogene i trofolitičke zone
- **trenutni deficit kiseonika**
  - deficit O na bilo kojoj tački u jezeru (ona količina O koja je potrebna do potpunog zasićenja)
- **apsolutni deficit kiseonika**
  - razlika između zabeležene kon. O i vrednosti potrebne za zasićenje na 4°C i površinskom pritisku
- **relativni deficit kiseonika**
  - razlika između kon. O u hipolimnionu i koncentracije O na kraju prolećne cirkulacije

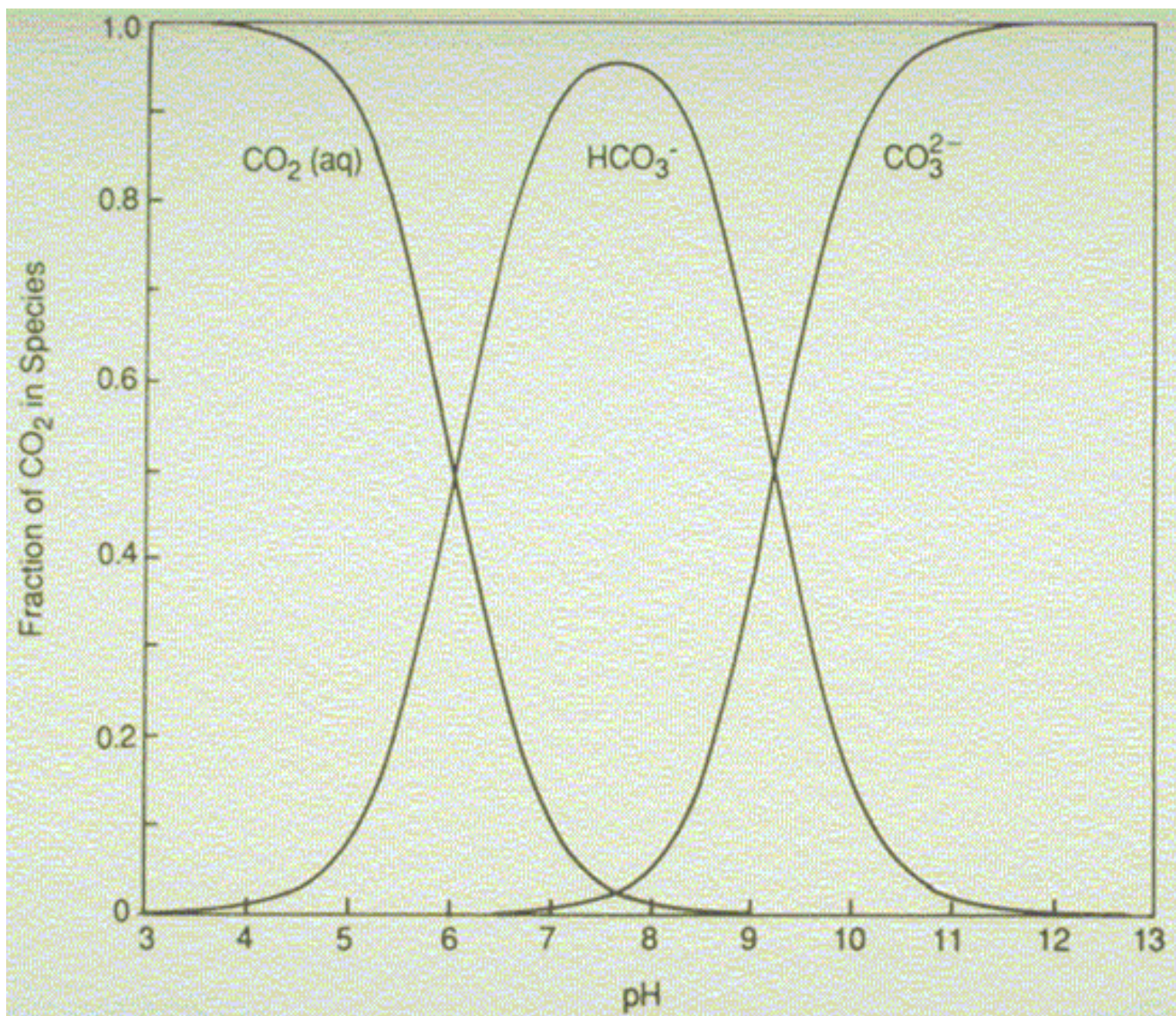
# Kiseonik u tekućicama

- najmanji na izvorištu
- izvori O:
  - difuzijom iz vazduha i fotosinteza
- zavisi od
  - podloge
  - brzine toka
  - rasprskavanja vode
  - zagađenja

# Ugljen-dioksid

- 200 puta rastvorljiviji od kiseonika
- rastvorljivost zavisi od T i pritiska u vodi
- samo 1% CO<sub>2</sub> stupa u reakciju sa vodom:





## Izvori ugljen-dioksida:

- atmosfera (veoma malo)
- podloga
- respiracija

## Smanjenje ugljen-dioksida u vodi:

- odlazak iz vode ako ima prezasićenja
- utrošak na pretvaranje karbonata u bikarbonate
- fotosinteza

# Koncentracija ugljen-dioksida u vodama

- najmanje u morskoj vodi
- najviša u podzemnim vodama
- jezera i reke oko 20-30 mg/l

# pH prirodnih voda

- zavisi od puferskog kapaciteta vode
- zimi se smanjuje, leti povećava

slana jezera	8,5 - 10
reke i jezera	6,8 – 8,5
okean	oko 8
podzemne vode	5,5 – 7,2
blata	4,5 – 6
rudničke vode	3 – 4,5



# Alkalnost

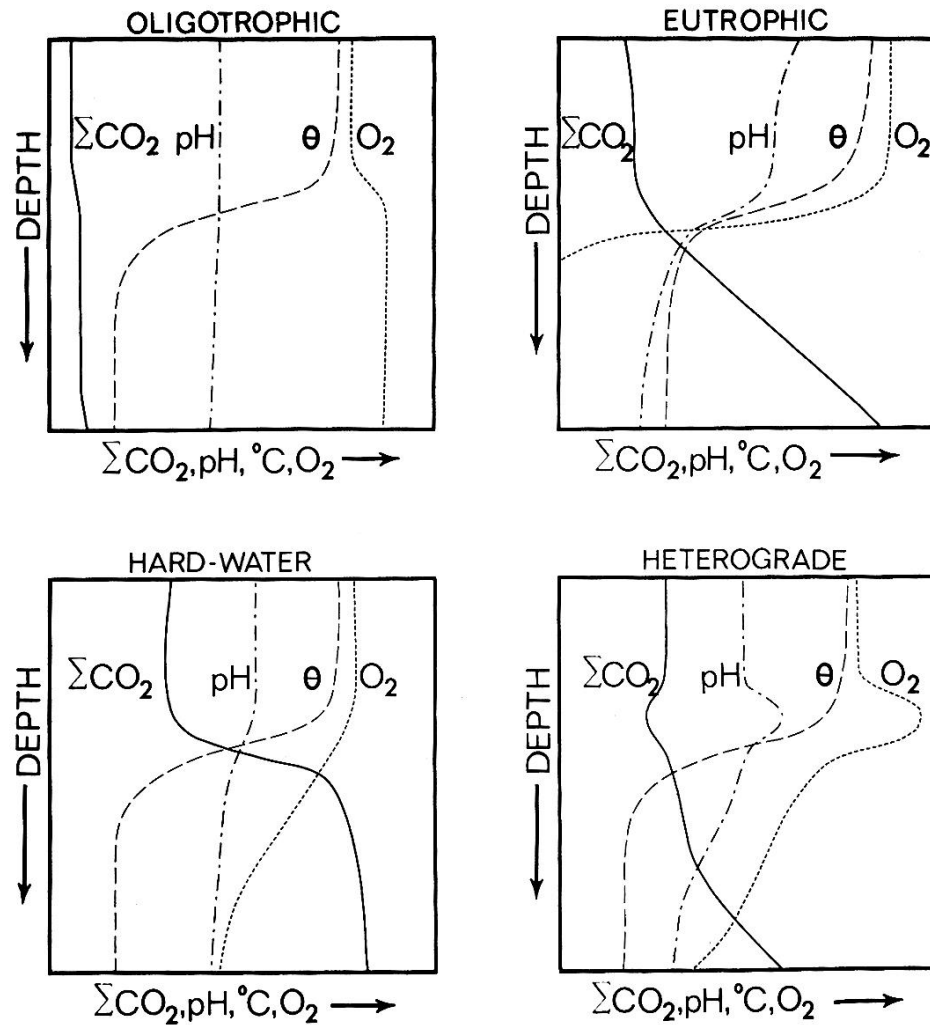
- zavisi od prisustva bikarbonata, karbonata i hidroksida
- ređe od bora, Si i fosfata
- izražava se kao koncentracija  $\text{CaCO}_3$  mg/l ili mg  $\text{HCO}_3^-$ /l

**Tvrdoća vode** je regulisana sadržajem soli Ca i Mg, kombinovane sa bikarbonatima i karbonatima.

# Kiselost vode

- potiče od  $\text{CO}_2$ , taninske, humusne, urinske, mineralnih kiselina i soli jakih kiselina
- zakišeljavanje usled padavina (kisele kiše)
- ekstremno kisele vode:
  - vulkanska jezera (manje od pH 4)
  - močvare i močvarna jezera (pH 3,3 – 4,5)

# Distribucija ugljen-dioksida i pH u jezerima



# Salinitet kopnenih voda

- $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$
- $\text{CO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$
- izražava se u mg/l
- nastanak:
  - spiranjem sa podloge
  - iz padavina – taloženjem
  - ravnotežom između evaporacije i precipitacije
- **meke vode** – male koncentracije soli
- **tvrde vode** – velike koncentracije soli

# Distribucija saliniteta i kontrolni mehanizmi

- salinitet visoko varijabilan
  1. ako dominiraju Ca i bikarbonati salinitet kontroliše sastav stena, reljef i klima
  2. niski salinitet sa dominacijom Na i Cl je pod kontrolom atmosferskih padavina, koje potiču iz okeana
  3. Evaporacija i precipitacija kontrolišu širok spektar voda

# Izvori saliniteta

- rastvaranje – soli iz podloge (NaCl, KCl)
- oksido-redukциони procesi – utiču na koncentraciju Fe, Mn, S, N, P, C
- aktivnost  $H^+$  - rastvorene ugljene kiseline
- formiranje kompleksa jona – sprečava ove jone da reaguju sa drugima i na taj način održavaju rastvorljivost kompleksa

# Padavine kao izvor saliniteta

- donose dosta atmosferskih soli u jezera i reke poreklom iz mora
- zemljišna prašina putem kiše i snega posebno povećava koncentracije Ca i K
- industrijsko i urbano zagađenje (sulfati, Cl, Ca)
- “slanije kiše” padaju na nižim nadmorskim visinama

# Glavni joni u slatkim vodama

- Kalcijum
  - neophodan za više biljke, alge (zelene)
  - *Desmidiiales* naseljava vode niskog Ca pa i pH 5-6
  - neke alge i makrofite vole **kalcerozne vode**
  - se smanjuje sa povećanjem intenziteta fotosinteze



# Magnezijum

- neophodan jer ulazi u sastav hlorofila
- potrebe za Mg su manje od raspoložive količine
- soli Mg rastvorljivija u vodi od Ca
- koncentracije Mg malo variraju i relativno su otporne

# Natrijum i kalijum

- transport jona i razmenu
- neke modrozelenene alge imaju visoke potrebe za Na
- granični nivo je 4 mg/l
- a neke modrozelenene su nađene i na 40 mg/l
- rezistentni, ravnomerno raspoređeni
- epilimnionska redukcija K je moguća u vreme max fotosinteze od strane algi

# Hloridi i drugi

- više koncentracije u blizini mora
- Bor ima najveći limnološki značaj jer je neophodan za razvoj mnogih algi i drugih organizama
- visoke koncentracije su toksične

# Odnos katjona

- visok nivo Ca stimulišu razvoj algi  
*Fragillaria, Asterionela, Tabellaria*
- nizak nivo stimuliše dezmidne alge

Azot i fosfor

# Azot

- osnovni nutrijent
- $N_2$  u atmosferi (78%)
  - nereaktivan
- azot u slatkoj vodi:
  - elementarni  $N_2$  u rastvorenom obliku
  - organska jedinjenja (proteini i AK)
  - amonijum jon  $NH_4^+$
  - hidroksilamin  $NH_2OH$
  - nitriti  $NO_2^-$
  - nitrati  $NO_3^-$

# Izvori i transformacije azota u vodi

U vodu dospeva kao:

1. difuzijom iz atmosfere ( $N_2$ )
2. precipitacijom putem padavina
3. azotofiksacijom
4. ulaskom površinskih i podzemnih voda
5. spiranjem priobalja
6. antropogene aktivnosti

# Gubitak azota

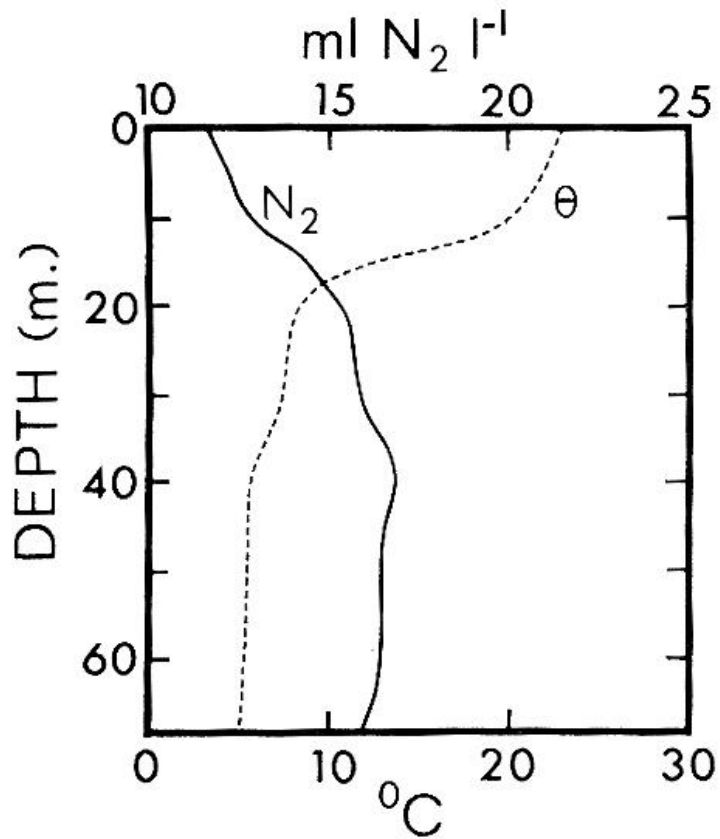
1. oticanjem
2. redukcijom nitrata do  $N_2$  – denitrifikacija
3. trajno gubljenje taloženjem u sedimente



# Padavine kao izvor azota

- $N_2$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ , organski oblici
- u čestičnom ili rastvorenom obliku
- sneg u proseku ima najviše N
- primer:  $1\text{gN/m}^2$
- u padavinama N vrlo varira i zavisi:
  - meteoroloških uslova
  - zagađenja vazduha
  - geografske dužine i širine

# Molekularni azot

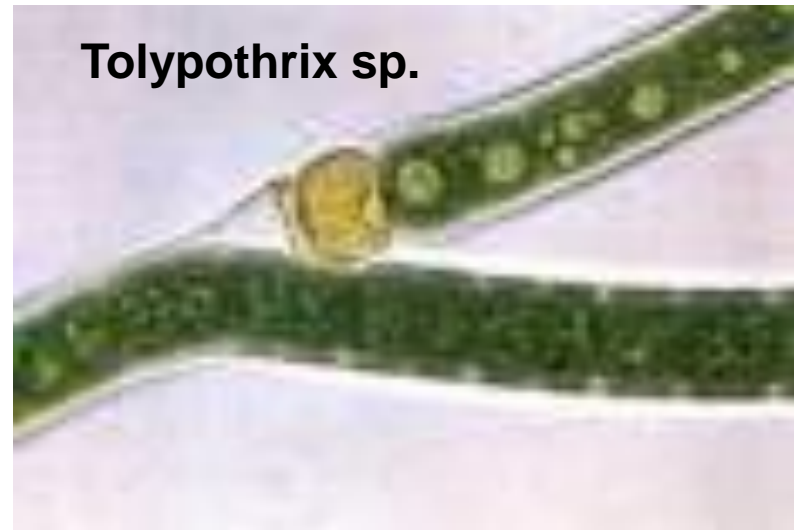
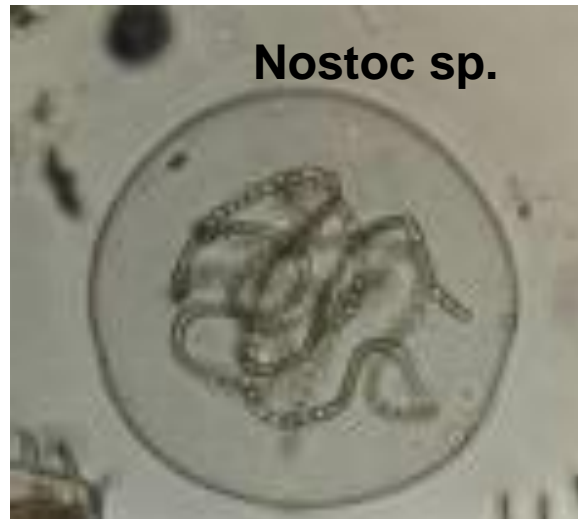
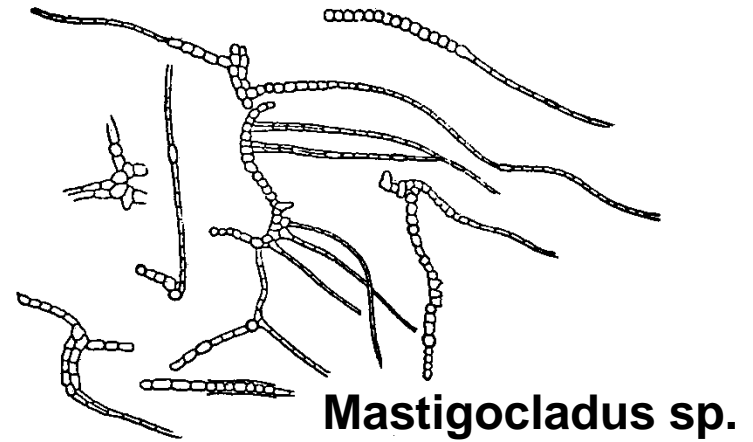


- $N_2$  nije naročito rastvorljiv u vodi
- rastvorljivost zavisi od T i pritiska
- max zimi
- min leti – epilimnion (slika)

# Fiksacija – cijanobakterije

- vezivanje  $N_2$
- azotofiksatori – tirahlne cijanobakterije sa heterocistama – 120 vrsta, a samo 6 vrsta u morskoj vodi
- neke su simbionti u lišajevima ili višim biljkama
- i bakterije: *Clostridium pasteurianum*, *Azotobacter chroococcum*, *Rhizobium* sp.

# Modrozelene alge azotofiksatori



# Simbionti sa višim biljkama



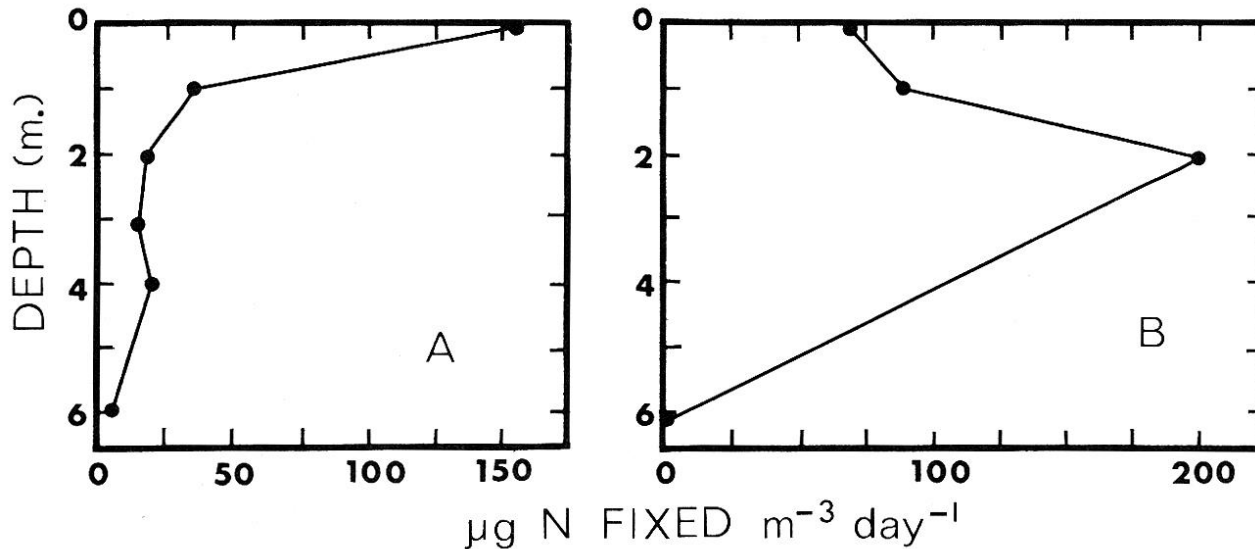
**Anabaena  
azollae**



**Azolla pinnata**



**Azolla carolina**



- najveća azotofiksacija u epilimnionu zbog prisustva svetlosti (I slika)
- ako je osvetljenost potpuna, u površinskim slojevima dolazi do inhibicije azotofiksacije (II slika), prejaka količina svetla; razvijaju se cijanobakterije adaptirane na nizak intenzitet svetlosti

- nitriti i amonijak zaustavljaju azotofiksaciju
- što je veća koncentracija organskog azota u vode, veća je i azotofiksacija
- maksimum azotofiksacije u podne
- zimi azotofiksacija svedena na minimum
- litoralne bentosne alge imaju veću stopu fiksacije od fitoplanktonskih

# Fiksacija azota - bakterije

- njihova azotofiksacija zavisi od prisustva raspoloživosti ugljenihidrata u vodi (heterotrofi)
- slobodno žive ili su epifite na biljkama i sedimentima
- *Azotobacter*, *Clostridium* - heterotrofne
- manja u odnosu na fiksaciju cijanobakterija
- zelene i purpurne fotosintetske bakterije – između epi i matalimniona
- mogu biti aerobi ili anaerobi



# Fiksacija azota – vlažno zemljište

- priobalna zona
- vrste rodova *Alnus* i *Myrica* u kojima imaju endofite aktinomicete
- prilikom opadanja lišća ili tokom razgradnje lišća
- *Alnus* sadrži 4 puta više azota nego drugo drveće

# Ostali izvori azota

- površinske i podzemne vode
- nalazi se u obliku:
  - amonijaka
  - hidroksilamina
  - nitrita
  - nitrata
  - rastvorenog organskog azota
  - čestičnog organskog azota

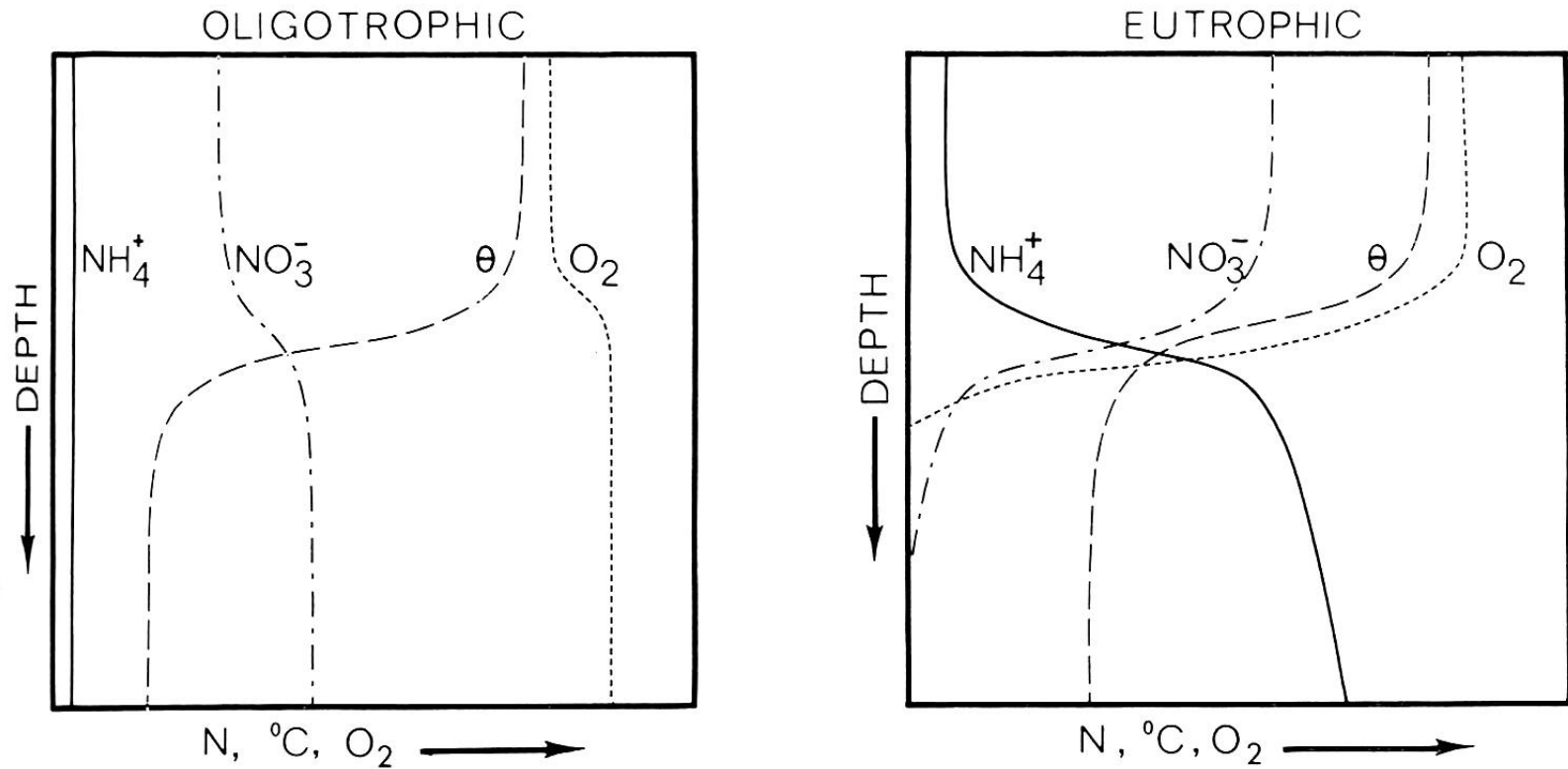
# Veza između koncentracije azota i produkcije

produktivnost jezera	neorganski N mg/m <sup>3</sup>	organski N mg/m <sup>3</sup>
ultra-oligotrofna	manje od 200	manje od 200
oligo-mezotrofna	200 - 400	200 - 400
mezo-eutrofna	300 - 650	400 - 700
eutrofna	500 - 1500	700 - 1200
hipereutrofna	više od 1500	više od 1200

# Amonijak

- nezagađene površinske vode 0 – 5 mg/l
- eutrofna jezera preko 10 mg/l
- heterotrofne bakterije pri razlaganju
- ekskretorni produkt životinja – neznatno
- visoko toksičan posebno za ribe
- dobar izvor azota za biljke

# Distribucija amonijaka u jezerima



**Figure 11-4** Generalized vertical distribution of ammonia and nitrate nitrogen in stratified lakes of very low and high productivity.

# Nitrifikacija

- biološka konverzija organskih i neorganskih azotnih jedinjenja od redukovanog stanja do dobro oksidovanog stanja
- bakterije, gljive i autotrofni organizmi
- globalna nitrifikaciona reakcija:  
$$\text{NH}_4^+ + 2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$$
- *Nitrosomonas, Nitrobacter*

# Denitrifikacija

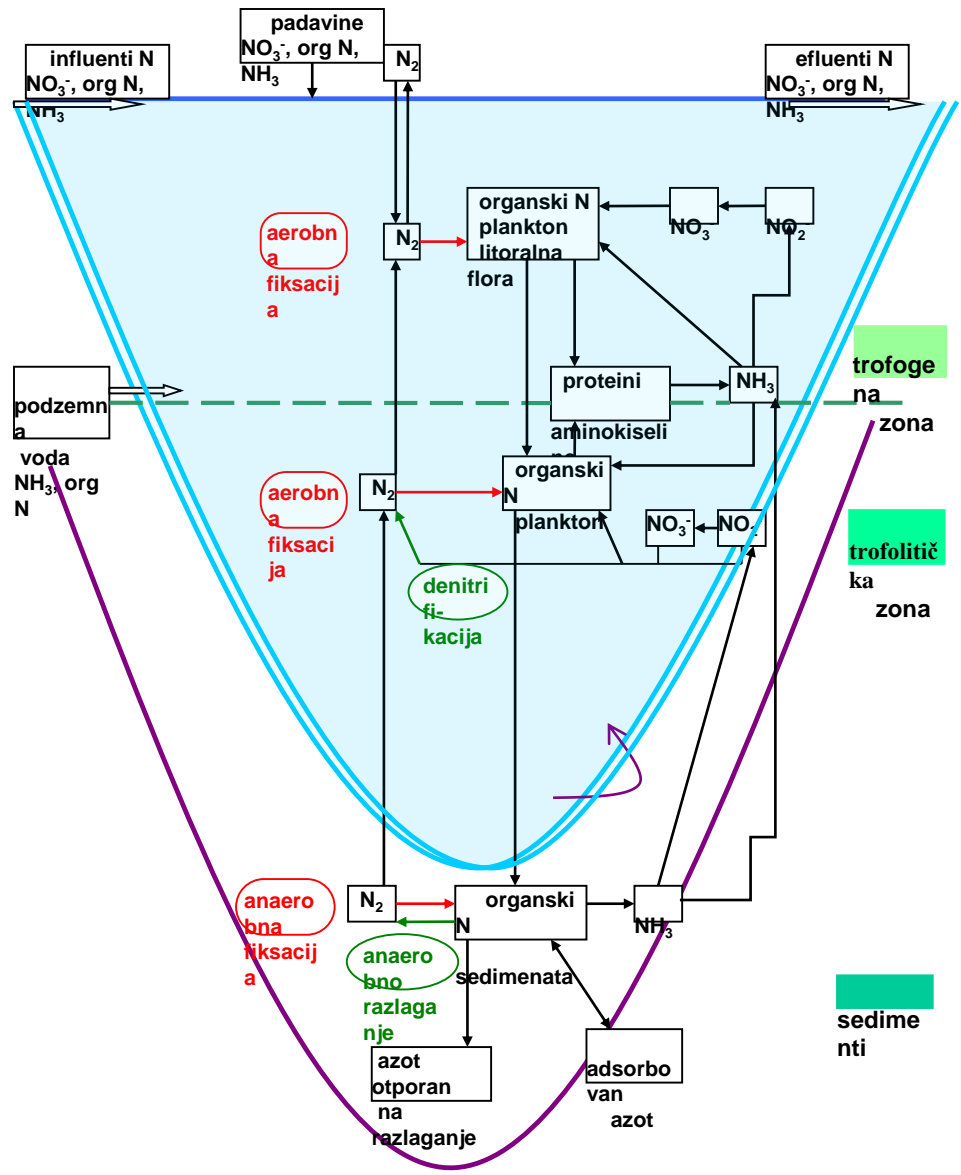
- suprotan proces nitrifikaciji
- potrebno prisustvo molibdena
- vrše:
  - alge i makrofite u procesu fotosinteze
  - bakterije: *Azotobacter*, *Escherichia*, *Bacillus*, *Micrococcus*
  - sumporne bakterije – *Triobacillus denitrificans*
    - proces se odvija istovremeno sa oksidacijom sumpora

- produkti denitrifikacije su redukovani oblici azota  $N_2O$ ,  $NO$  i  $N_2$  koji su gasoviti i lako se gube iz vodene sredine
- smanjena u kiselim vodama i na niskim T
- istovremeno se odvijaju procesi nitrifikacije i denitrifikacije



# Rastvoreni i čestični organski azot

- DON – rastvoreni organski azot
- PON – čestični organski azot
- prelazi 50% ukupnog rastvorenog azota
- 5-10 x veći od PON-a
- alge ga stvaraju i izlučuju, ali i makrofite
- u obliku:
  - aminojedinjenja (2/3 polipeptidi i 1/3 slobodni aminoazot)
  - aminokiseline se brzo usvajaju od strane bakterija

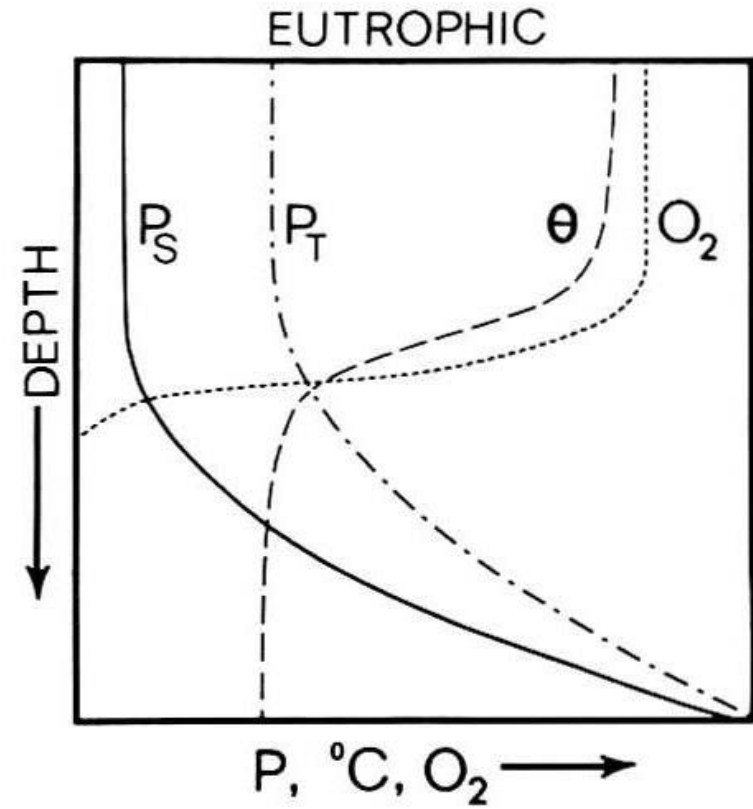
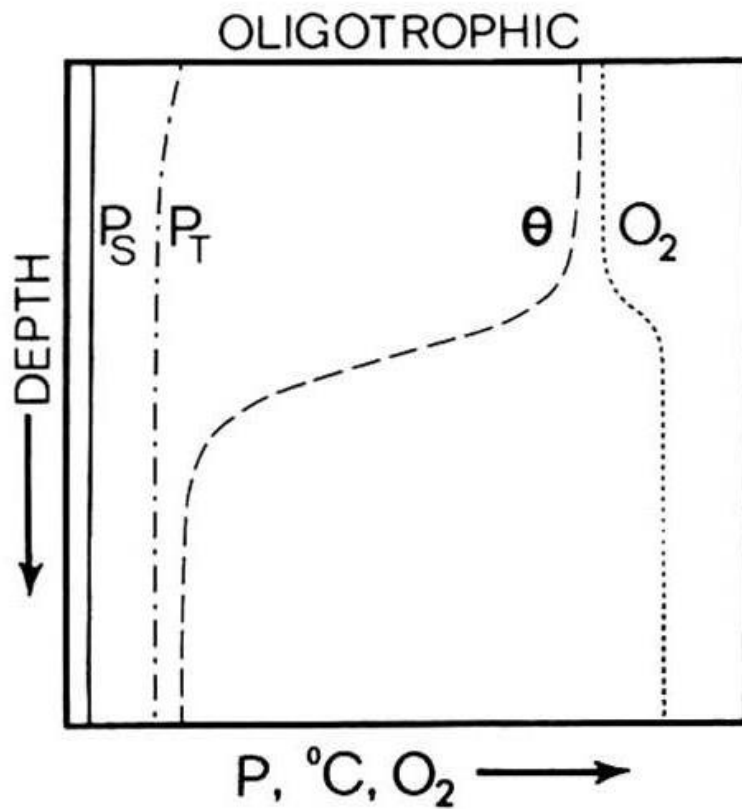


# Fosfor

- male količine u hidrosferi, limitirajući faktor
- esencijalni element pored C, H, N, O i S
- u čestičnom i rastvorenom obliku
- u slatkim vodama se uglavnom posmatra ukupan fosfor i neorganski rastvorljivi fosfor (**ortofosfati**)
- koncentracije fosfora u nezagadenim površinskim vodama – 10 – 50 mg/l

- produktivnost u jezerima raste sa povećanjem količine fosfora
- veći deo ukupnog P je u organskom obliku
  - 70% - u čestičnom stanju
  - ostatak u rastvorenom ili koloidnom stanju
- neorganski P je nizak u odnosu 1:20 (5%)
- fosfati grade komplekse sa brojnim metalima
- tako se talože fosfati

# Distribucija rastvorenog $P_s$ i ukupnog $P_t$



# Fosfor i sedimenti

- razmena P između sedimentata i vode je veoma važna
- sadržaj P u sedimentima može biti nekoliko puta veća nego u vodi
- važni faktori vraćanja P u vodu iz sed.:
  - sposobnost sedimentata da zadržavaju P
  - uslovi vode iznad sedimentata
  - sastav živog sveta u sedimentima

- važan faktor je  $O_2$  u mikrozonu (mulj-voda)
- količina  $O_2$  će zavisiti od produkcije jezera i sastava živog sveta u mikrozonu
- u sedimentima je fosfor najčešće u obliku: apatita, organskog P i ortofosfata vezanih za Fe
- pod aerobnim uslovima P se talože
- pod anoksičnim uslovima P se lako oslobađa sa sedimentata
- bakterije su važne za dinamiku P, ali im je uloga neznatna u odnosu na hemijsku ravnotežu

- više biljke i bentosni organizmi usvajaju P celom površinom i imaju značajnu ulogu u dinamici P u jezeru;
- epilimnion – organizmi za 20 min usvoje 95% unesenog P
- bakterije oslobađaju izvesnu količinu P koju alge lako usvajaju
- zooplankton može da oslobađa P koji pod izvesnim okolnostima zadovoljava dnevne potrebe fitoplanktona



# Potrebe algi za P

- neophodan za metabolizam algi
- neorganski  $\text{PO}_4$ , organske fosfatne estre (kao npr. glicerofosfati i pirofosfati), neke oslobađaju egzoenzime za katalitičku disocijaciju, neke akumuliraju P
- usvajanje fosfata je pod uticajem svetlosti, najintenzivnija u ranim jutarnjim časovima

# Koncentracije P potrebene za rast

- organizmi različito prilagođeni:
  - ispod 20  $\text{PO}_4^-$  mg/l – *Dynobrion*, *Uroglena*, *Chara*
  - 20  $\text{PO}_4^-$  mg/l, ali i manje – *Asteerionella*, druge silikatne
  - iznad 20  $\text{PO}_4^-$  mg/l – *Scenedesmus*, *Ankistrodesmus* i druge zelene alge

# Čovek i ciklus fosfora u jezerima

## Izvori P:

1. padavine – manji od N, iz prašine erodiranog zemljišta, urbano i industrijsko zagađenje; nizak P
2. podzemne vode – nizak sadržaj P;
3. zemljišno oticanje i tekuće vode – često glavni izvor P a zavisi od podloge, vegetacije, količine oticanja, korišćenja zemljišta i zagađenja

# Efekti koncentracije P na produktivnost

- O, H, C ima dovoljno i dostupni su organizmima
- limitirajući faktor su **N** i **P**
- unos P mora da bude kontinuiran da bi došlo do povećanja produktivnosti jezera
- smanjenjem koncentracije P u jezerima može se kontrolisati produktivnost

Gvožđe, silicijum i sumpor

# Gvožđe

- esencijalni mikronutrijent, ali toksičan u većim količinama
- Fe uslovljava dostupnost P u vodi
- koncentracije Fe u prirodi su dovoljne ali je često u nedostupnom obliku za živa bića
- fero ( $\text{Fe}^{2+}$ ) i feri ( $\text{Fe}^{3+}$ ) obliku
- fero rastvorljivi u vodi
- feri nerastvorljivi u vodi
- oblik Fe zavisi od pH, redoks potencijala i temperature

- ako u vodi ima dosta  $\text{CO}_2$   
$$\text{FeCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$$
- $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  je rastvorljiv u vodi sve dok nema  $\text{O}_2$
- u prisustvu  $\text{O}_2$  nastaje  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  koji je nerastvorljiv u vodi

## Ph

- alkalna sredina – feri oblici (nerastvorljivi)
- kisela jezera – fero oblici (rastvorljivi)

# Gvožđevite bakterije

- osim hemijske događa se i biološka oksidacija gvožđa
- gvožđevite bakterije
- *Leptothrix* i manganske b.
- *Gallionella* isključivo gvožđevite
- aerobne, nalaze se u graničnom pojasu meta –hipolimnion, gde preovlađuju fero jedinjenja, ali ima još O<sub>2</sub>



# Vertikalna distribucija Fe

- Fe nisko u
  - oksigenisanim oligotrofnim vodama
  - epilimnionu produktivnih jezera
  - cirkulatornim vodama
- u veoma produktivnim jezerima u hipolimnionu preovlađuje  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  reaguje i nastaje  $\text{FeS}$  koji je nerastvorljiv u vodi

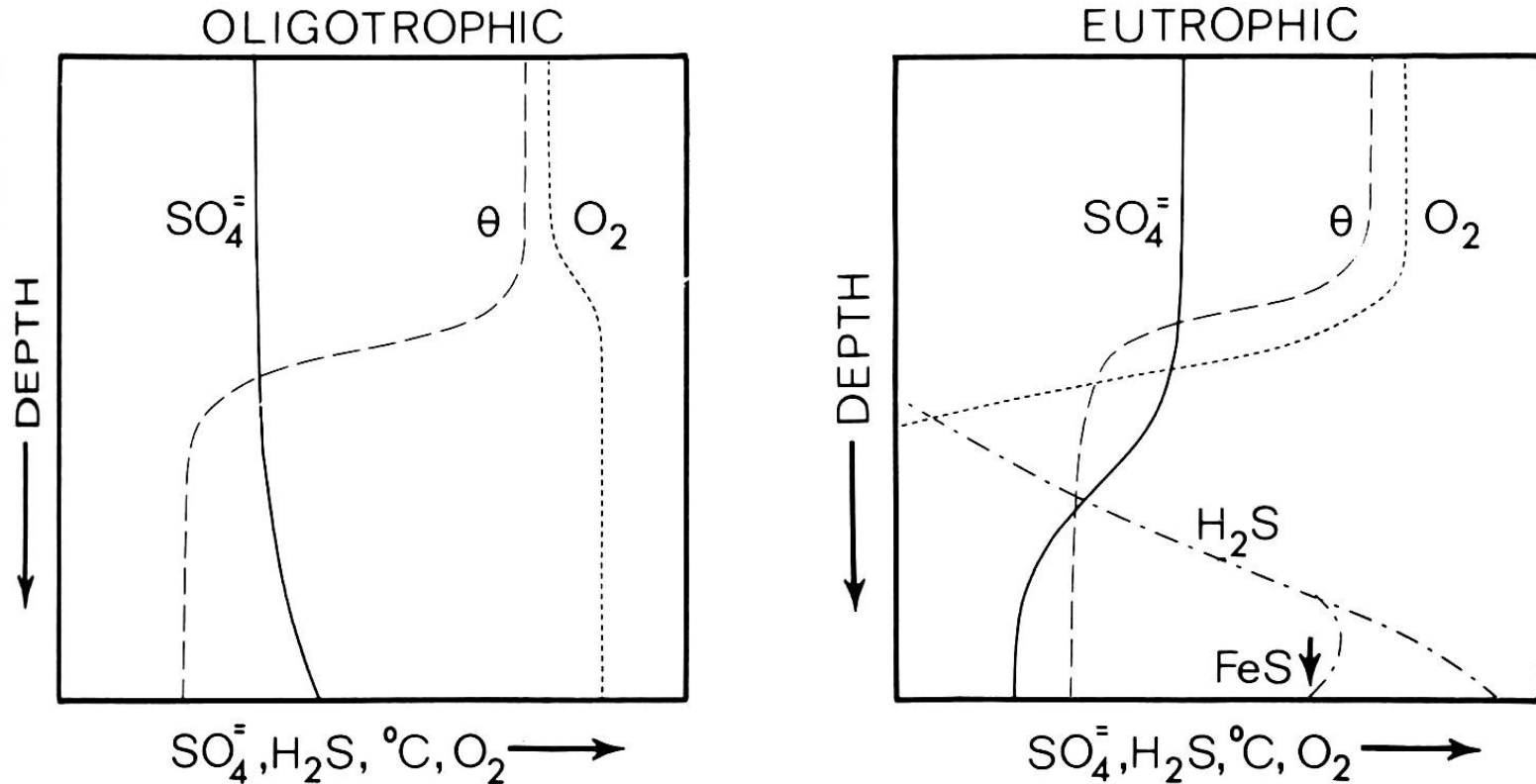
# Mikronutrijeti

- Fe, Mn, Zn, Cu, Co, Mo, Va
- u većim koncentracijama toksični, neki imaju algicidno dejstvo
- u aerisanim vodama koncentracija mala
- rastvorljivost ovih jona mala, uglavnom su u obliku kristala ili absorbovani na čvrste čestice
- oslobađaju se iz detritusa
- akumulacija od strane fitoplanktona:
  - Fe > Zn > Cu > Co > Mn > Mo

# Sumpor

- neophodan za sva živa bića
- ima ga dovoljno u prirodi
- izvori: stene, đubrivo, padavine, suvo taloženje
- prosečna koncentracija  $11 \text{ mgSO}_4^{2-}/\text{l}$
- dominantni oblik su sulfati
- pri razlaganju organske materije oslobađa se  $\text{H}_2\text{S}$  koji se brzo oksiduje

# Vertikalna distribucija sulfata i H<sub>2</sub>S

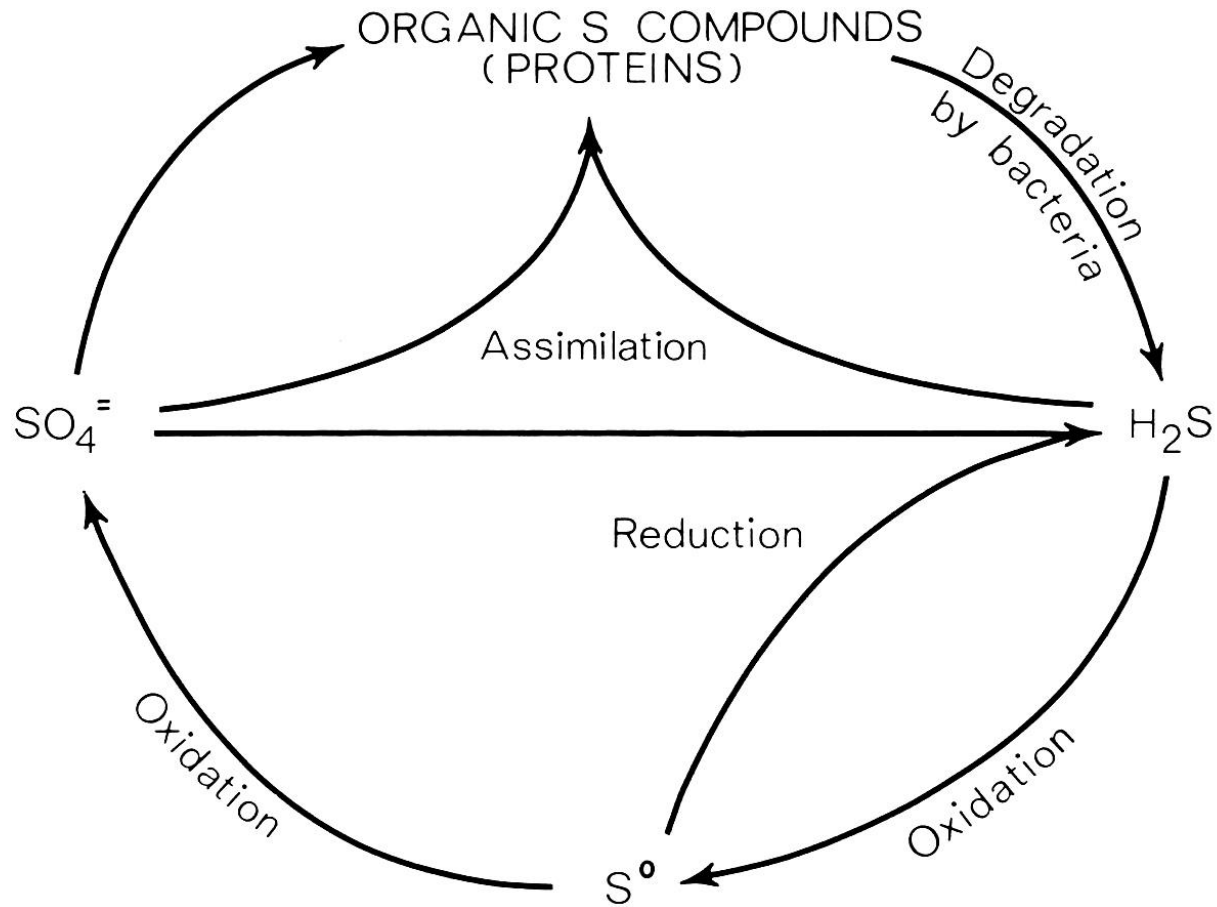


**Figure 13-8** Generalized distribution of sulfate and hydrogen sulfide in lakes of very low and very high productivity.

# Uloga bakterija

- redukuju sulfate, sulfite, tiosulfate, hiposulfate bazični S iz  $H_2S$
- sumpor-oksidujuće bakterije
  - hemosintetske -aerobne
  - fotosintetske - anaerobi
- sulfatoredukujuće bakterije
  - anaerobne
  - heterotrofne
  - koriste S kao akceptor  $H^+$

# Kruženje S u prirodi



**Figure 13-11** General sulfur cycle in nature. (Modified from Butlin, 1953.)

# Silicijum

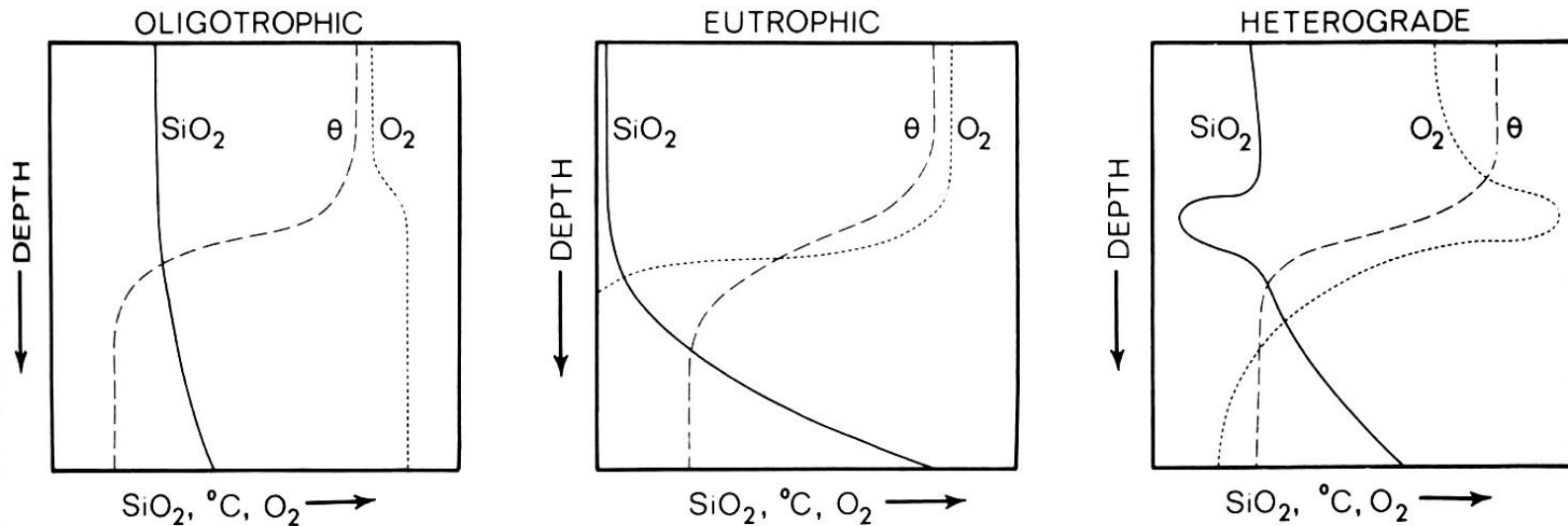
- značajan za silikatne alge
- Oblici Si u vodi:
  - rastvorena silicijumska kiselina
  - čestični Si (u živom materijalu, neorganske i organske čestice)
- Izvori Si – degradacija minerala aluminosilikata ali i iz organske materije u raspadanju

# Silicijum

- rastavaranje  $\text{SiO}_2$  se povećava sa T, pH
- rezerve Si mogu biti potrošene u vreme cvetanja algi
- Bacillariophyta, Chrisophyta, Xanthophyta
- u nedostatku Si ćelije silikatnih algi magacioniraju ulja i povećavaju broj ćelija po koloniji



# Distribucija Si u jezerima



**Figure 13-16** Generalized distribution of silica concentrations in unproductive and very productive lakes, and in a lake exhibiting a metalimnetic development of diatom algae and a negative heterograde silica curve.