



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ НОВИ САД  
ХЕМИЈСКО ИНЖЕЊЕРСТВО

**Процена квалитета воде и седимента  
речног слива АП Војводине и ризика  
по здравље у односу на присуство  
регулисаних и новооткривених  
микрополутаната**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ментор: Проф. др Биљана Шкрбић

Кандидат: Игор Антић

Нови Сад, 2020. године

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

## *Publish or Perish*

*Дословно превод би био „публикуј или нестани”, и може се рећи да овај израз има престога значење, али мени је предстаљао један од најважнијих писаних трагова који ме је водио до испуњења циља, а то је завршетак ове докторске дисертације.*

Докторска дисертација рађена је у оквиру пројекта бр. 172050 финансираног од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, у периоду 2012 – 2020. године, под руководством проф. др Биљане Шкрбић.

## Захвалница

*Докторска дисертација урађена је на Катедри за нафтно-петрохемијско инжењерство Технолошког факултета Нови Сад.*

*Инструментална анализа урађена је на Универзитету у Китакујуши, у Јапану (University of Kitakyushu, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan) током посете проф. др Биљане Шкрбић, ментора докторске дисертације, овом престижном Универзитету. Посета је остварена у оквиру програма Јапанског удружења за промоцију науке (Japan Society for the Promotion of Science) према чијим критеријумима је проф. др Биљана Шкрбић била сврстана у 100 најпрестижнијих научника које Јапан позива на годишњем нивоу ради заједничког рада и доприноса развоју науке у мађународним оквирима у 2014. години. С тим у вези, посебну захвалност дугујем професору Kiwaо Kadokati у оквиру чије групе је развијена метода припреме и анализе скоро хиљаду загађујућих једињења а која је примењена у оквиру ове докторске дисертације.*

*Желео бих да изразим велику захвалност и поштовање свом ментору, др Биљани Шкрбић, редовном професору Технолошког факултета у Новом Саду на несебичној подршци и стручној помоћи. Велику захвалност дугујем проф. Шкрбић на пруженој прилици да укорачам у свет врхунских научних истраживања кроз чији менторски рад сам успео да стекнем вештине од непроцењивог значаја за будући самостални рад.*

*Желим да се захвалим и проф. др Горану Вујићу, редовном професору Факултета техничких наука у Новом Саду на корисним и креативним сугестијама током писања докторске дисертације.*

*Желим да се захвалим др Јелени Живанчев, вишем научном сараднику за свестрану помоћ како при писању докторске дисертације тако и током мог научноистраживачког рада.*

*Желео бих да се захвалим др Наташи Буришић-Младеновић ванд. проф., на разумевању и жељи да помогне током трајања докторских студија.*

*Посебно се захваљујем колегама: др Јелени Цвејанов ванр. проф. у пензији, Маји Буљовчић, маст. инж., Наташи Мрмош, маст. инж., др Борђу Тадићу, др Мири Челић, др Весни Маринковић који су у сваком тренутку имали разумевања да ми помогну како бих успешно привео крају докторску дисертацију.*

*Највећу захвалност дугујем својој породици мајци Трајанки, оцу Слободану и сестри Марини.*

*У Новом Саду,*

*Игор Антић*

*02.02.2020. године*

**УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ НОВИ САД**

**КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА**

|  |   |
|--|---|
| Редни број:<br>РБР                             |   |
| Идентификациони број:<br>ИБР                   |   |
| Тип документације:<br>ТД                       | Монографска документација   |
| Тип записа:<br>ТЗ                              | Текстуални штампани материјал   |
| Врста рада (дипл., маг., док.):<br>VR          | Докторска дисертација   |
| Име и презиме аутора :<br>АУ                   | Игор Антић, мастер хемичар  |
| Ментор (титула, име, презиме,<br>звање):<br>МН | Др Биљана Шкрбић, редовни професор  |
| Наслов рада:<br>НР                             | Процена квалитета воде и седимента речног слива АП Војводине и ризика по здравље у односу на присуство регулисаних и новооткривених микрополутаната |
| Језик публикације:<br>ЈП                       | Српски (ћирилица)   |
| Језик извода:<br>ЈИ                            | срп. / енг.   |
| Земља публиковања:<br>ЗП                       | Република Србија  |
| Уже географско подручје:<br>УГП                | Аутономна Покрајина Војводина   |
| Година:<br>ГО                                  | 2020.   |
| Издавач:<br>ИЗ                                 | ауторски репринт  |
| Место и адреса:<br>МА                          | Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултета Нови Сад, Булевар цара Лазара 1, 21000 Нови Сад, Србија  |

|   |   |
|---|---|
| Физички опис рада:<br>ФО                | (број поглавља / страница / слика / табела / референци)<br>7/179/20/22/183  |
| Научна област:<br>НО                    | Хемијско инжењерство  |
| Научна дисциплина:<br>НД                | Еко-енергетско инжењерство  |
| Предметна одредница, кључне речи:<br>ПО | микрополутанти, постојана органска загађујућа једињења, једињења од посебног интереса за животну средину, површинске воде, речни седимент, еколошки и ризик по здравље људи, специфична загађујућа једињења за Дунав и притоке Дунава   |
| УДК                                     |   |
| Чува се:<br>ЧУ                          | Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад, Библиотека Технолошког факултета у Новом Саду, Булевар цара Лазара 1, 21 000 Нови Сад, Србија   |
| Важна напомена:<br>ВН                   |   |
| Извод:<br>ИЗ                            | <p>У оквиру докторске дисертације одређено је присуства 940 органских загађујућих једињења као што су постојана органска једињења (полициклични ароматични угљоводоници, полихлоровани бифенили, органохлорни пестициди), пестициди у употреби, фармацеутски активна једињења, једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију и личну хигијену, стероли (хумани/животињски и биљни), алкани са нормалним низом (C<sub>9</sub>-C<sub>33</sub>) у узорцима површинских вода (река, канала и језера) и речног седимента са територије речног слива Аутономне Покрајине Војводине. Прекограничне реке: Дунав, Тиса и Беге; река која целим својим током припада Републици Србији, Криваја, као и каналски систем Дунав–Тиса–Дунав (ДТД) су изабрани водни системи за истраживање у оквиру ове докторске дисертације. Додатно, анализирани су и узорци површинске воде из језера Провала (код места Бођани, општина Бач) и Тиквара (Бачка Паланка). Једињења од интереса из узорака воде изолована су течном-течном екстракцијом, а из узорака седимента убрзаном екстракцијом под повишеним притиском и температуром и добијени екстракти пречишћени су екстракцијом на чврстој фази. Инструментална анализа извршена је применом гасних хроматографа са сингл квадруполним и троструким (трипл) квадруполним масеним анализаторима. Примењене технике квантификације валидоване су уз поштовање принципа добре лабораторијске праксе у циљу одређивања микрополутаната у концентрационим нивоима релевантним за матриксе животне средине који су били предмет овог истраживања.</p> <p>Број измерених микрополутаната био је у опсегу од 85 до 117 у узорцима седимената и од 20 до 83 у узорцима површинских вода. Измерени су микрополутанти из свих наведених класа једињења у концентрационом опсегу израженом као сума измерених једињења од 959 µg/kg до 84445 µg/kg у седименту и од 1,35 µg/l до 55,1 µg/l у површинским водама. Извршено је поређење добијених резултата са литературно</p> |

доступним подацима о присуству микрополутаната у басену реке Дунав као и са подацима одређеним у оквиру националних и међународних истраживања.

Еколошки статус вода процењен је поређењем добијених резултата са постојећим регулативама, пре свега са граничним вредностима приоритетних и приоритетних хазардних једињења дефинисаних Оквирном директивом о водама и касније усвојеним Директивама и Одлукама. Утврђено је да су концентрације полицикличних ароматичних угљоводоника (флуорантена и бензо(а)пирена) биле изнад граничне вредности за површинске воде на неколико локација, док су измерене концентрације осталих микрополутаната биле испод граничних вредности дефинисаних европском регулативом. Ниво екотоксичности на водени свет услед изложености микрополутантима измереним у узорцима седимента одређен је применом општеприхваћених упутстава који се односе на одређивање стања седимента у односу на присуство органских микрополутаната.

Додатно, применом протокола дефинисаног од стране Америчке агенције за заштиту животне средине (US EPA), процењен је ризик (канцерогени и неканцерогени) који измерена загађујућа једињења у површинској води могу да испоље по здравље људи: контактом преко коже и случајним гутањем воде. Добијени резултати показали су да не постоји ризик по здравље људи (канцерогени и неканцерогени) током излагања људи микрополутантима присутним у испитиваним водним системима.

У циљу процене заједничких извора загађења површинских вода и седимента једињењима од интереса, на испитиваним локацијама примењене су статистичке технике (кластер анализа и анализа главних компоненти). Хемометријски приступ у обради и интерпретацији резултата указао је на потенцијалне изворе испитиваних класа загађујућих једињења на локацијама од интереса за ово истраживање. Додатно, процењено је порекло загађујућих једињења као што је терестријално порекло n-алкана, фекално порекло стерола, пирогено порекло полицикличних ароматичних угљоводоника, итд.).

Такође, издвојене су локације од посебног интереса по питању еколошког статуса и то Велики бачки канал код Врбаса и Србобрана, локација на реци Криваји пре самог ушћа у Велики бачки канал и локација низводно од ушћа реке Криваје у Велики бачки канал, као и локација непосредно пре ушћа реке Бегеј у реку Тису код Титела. На датим локацијама неопходна су даља истраживања у циљу добијања података о расподели загађујућих једињења и степену загађености дуж испитиваних водних система.

Додатно, утврђена су загађујућа једињења која се могу сматрати специфичним за испитиване водне системе на основу учесталости појављивања као и прекорачења граничних вредности дефинисаних националним и међународним (пре свега на нивоу Европске уније) регулативама.

Датум прихватања теме од стране  
Сената :  
ДП

19. 04. 2018.

Датум одбране:  
ДО

Чланови комисије:

КО

Председник:

Др Горан Вујић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука

Ментор:

Др Биљана Шкрбић, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад

Члан:

Др Јелена Живанчев, виши научни сарадник, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад



**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF TECHNOLOGY**

**KEY WORD DOCUMENTATION**

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| Accession number:<br>ANO       |  |
| Identification number:<br>INO  |  |
| Document type:<br>DT           | Monograph documentation  |
| Type of record:<br>TR          | Textual printed material   |
| Contents code:<br>CC           | Ph.D. Thesis   |
| Author:<br>AU                  | MSc Igor Antić   |
| Mentor:<br>MN                  | Dr. Biljana Škrbić, Full professor   |
| Title:<br>TI                   | Assessment of regulated and substances of emerging concerns in surface water and river sediment of the northern Serbian province Vojvodina - human and environmental risks |
| Language of text:<br>LT        | Serbian (Cyrillic)   |
| Language of abstract:<br>LA    | Serbian (Cyrillic)/English   |
| Country of publication:<br>CP  | Republic of Serbia   |
| Locality of publication:<br>LP | Vojvodina  |
| Publication year:<br>PY        | 2020   |
| Publisher:<br>PU               | Author's reprint   |
| Publication place:<br>PP       | University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21 000 Novi Sad, Serbia   |
| Physical description:<br>PD    | (number od chap. / pages / figures / tables / references)<br>7/179/20/22/183   |

|  |  |
|--|--|
| Scientific field<br>SF   | Chemical engineering   |
| Scientific discipline<br>SD  | Eco-energetic engineering  |
| Subject, Key words<br>SKW  | microcontaminants, persistent organic compounds, compounds of emerging concerns, surface water, river sediments, human and environmental risk assessment, the Danube River Basin specific pollutants |
| UC   |  |
| Holding data:<br>HD  | University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Library of Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21 000 Novi Sad, Serbia  |
| Note:<br>N   | No notes   |
| <p>Abstract:<br/>AB</p> <p>The aim of this study was to determine the presence of 940 micro-contaminates including persistent organic compounds (polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides), pesticides in current use, pharmaceutically active compounds, personal care products, sterols (human and terrestrial), n-alkanes (C<sub>9</sub>-C<sub>33</sub>) in surface water (rivers, canals, and lakes) and river sediments of the northern Serbian province, Vojvodina. The micro-contaminants were analyzed in the Danube, Tisza, Begej, and Krivaja rivers, the hydro system Danube–Tisza–Danube (DTD) as well as in two lakes Provala (near Bođani) and Tikvara (Bačka Palanka). The water samples were extracted by liquid-liquid extraction without any additional cleanup step. Sediment samples were extracted by using the pressurized liquid extraction technique and the extracts were purified by solid-phase extraction. The quantification of micro-contaminants was carried out by using gas chromatography coupled with single and triple mass spectrometry. The methods used for the analysis were validated to confirm their fitness for the purpose of determination of selected organic contaminants in surface water and sediment samples.</p> <p>The total number of qualified organic compounds in sediment and surface water samples was in the range of 85 to 117 and from 20 to 83, respectively. The total sum of quantified micropollutants in the sediment samples was in the range of 959 to 84 445 µg/kg and in the range of 1.35 to 55.1 µg/l in surface water samples. The obtained results were compared with the previously published data dealing with the determination of micropollutants in surface water and sediment worldwide.</p> <p>The ecological risk was evaluated through a comparison of quantified concentrations with the targeted values set by relevant regulations including the EU Water Framework Directive and subsequent Directive 2013/39/EU. Among the quantized compounds, the levels of polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs, (fluoranthene and benzo(a)pyrene) exceeded EU Environmental Quality Standards targeted values. The risk for the aquatic environment related to the presence of quantified micropollutants was evaluated by using relevant protocols widely used in similar studies.</p> <p>The human health risk assessment of quantified compounds in surface water was evaluated by using the protocol published by the US Environmental Protection Agency (USEPA).</p> |  |

Carcinogenic and non-carcinogenic risks caused by dermal contact and non-intentional ingestion of water contaminated with micro-pollutants were evaluated. The results showed the absence of significant health risk for the human population.

The chemometric techniques (principal component analysis and cluster analysis) were used in order to reveal the possible pollution sources of quantified compounds. The chemometric approach was successfully applied. It helped in the identification of locations where the simultaneous presence of different chemical groups was observed in extreme values. Additionally, the source identification of some classes of analyzed compounds (PAHs, sterols, n-alkanes) was evaluated by using their specific compound ratios which are unique for particular emission sources (e.g. pyrogenic or petrogenic source of PAHs).

According to the obtained results, the following locations are separated from others as the most polluted: the Great Bačka Canal in Vrbas and Srbobran, and the sampling locations on the rivers Krivaja and Begej. A further monitoring program should be carried out on the mentioned sites to investigate the temporal trends for the presence of micro-contaminants.

The obtained results were used for the identification of the Danube Basin-specific micro-pollutants in the investigated region. The selection of compounds to be included on the list is based on the frequency of occurrence and extent of exceedance of relevant regulated values.

|                              |               |
|------------------------------|---------------|
| Accepted on Senate on:<br>AS | 19. 04. 2018. |
|------------------------------|---------------|

|                 |  |
|-----------------|--|
| Defended:<br>DE |  |
|-----------------|--|

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Thesis Defend Board:<br>DB |  |
|----------------------------|--|

President:  
Dr. Goran Vujić, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences

Supervisor:  
Dr. Biljana Škrbić, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad

Member:  
Dr. Jelena Živančev, Senior Research Associate, University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad

*Процена квалитета воде и седимента речног слива АП Војводине и ризика по здравље у односу на присуство регулисаних и новооткривених микрополутаната*

**Резиме**

Људском активношћу као и природним процесима велики број штетних једињења доспева у животну средину. Немогуће је вршити праћење свих једињења која доспевају у животну средину посебно када се зна да се нека штетна једињења у животној средини трансформишу у токсичније хемијске облике. Мали је број истраживања која су се бавила праћењем присуства микрополутаната у површинским водама и седименту у Републици Србији. Претежно су ова истраживања била оријентисана на испитивање присуства регулисаних једињења као што су: полициклични ароматични угљоводоници, органохлорни пестициди и полихлоровани бифенили. Додатно, подаци за присуство микрополутаната у речном седименту још су ређи с обзиром на сложеност овог матрикса, при чему не постоје истраживања истовременог праћења присуства великог броја органских једињења у водама и седименту са истих локација, тако да недостају и свеобухватне процене стања квалитета ових делова животне средине.

Тема ове докторске дисертације је процена тренутног стања речних вода и седимента у сливу реке Дунав на подручју северне Србије применом савремене вишекомпонентне методе на бази хроматографско-масено спектрометријског система у циљу одређивања садржаја неколико стотина микрополутаната и стицања сазнања о садржају и учесталости њиховог присуства у испитиваним матриксама ради процене ризика по животну средину и здравље људи. На овај начин се по први пут добио свеобухватни увид у стање хемијског квалитета домаћих водотокова у односу на регулисана и новооткривена (нерегулисана) загађујућа једињења, као и подаци за сагледавање неопходних мера везаних за управљање и контролу квалитета животне средине и ризика по здравље људи.

# САДРЖАЈ

|  |    |
|--|----|
| 1. УВОД.....   | 1  |
| 1.1. Циљ рада .....  | 6  |
| 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО .....   | 8  |
| 2.1. Басен реке Дунав .....  | 10 |
| 2.2. Оквирна директива о водама.....   | 14 |
| 2.2.1. Историјат.....  | 15 |
| 2.2.2. Законодавни оквир .....   | 16 |
| 2.3. Значај седимента као резорвоара загађујућих једињења.....                                       | 26 |
| 2.4. Изазови у анализи микрополутаната у матриксама животне средине.....                             | 29 |
| 2.5. Методе припреме узорака на анализу микрополутаната у води и седименту.....                      | 31 |
| 2.5.1. Течно-течна екстракција.....  | 31 |
| 2.5.2. Екстракција на чврстој фази.....  | 32 |
| 2.5.3. Сокслетова екстракција .....  | 32 |
| 2.5.4. Екстракција под повишеним притиском.....  | 33 |
| 2.6. Гасно хроматографска метода за аутоматску идентификацију и квантификацију микрополутаната ..... | 36 |
| 2.7. Класе загађујућих једињења.....   | 41 |
| 2.7.1. Полициклични ароматични угљоводоници .....  | 41 |
| 2.7.2. Полихлоровани бифенили .....  | 46 |
| 2.7.3. Фармацеутски активна једињења.....  | 50 |
| 2.7.4. Стероли.....  | 53 |
| 2.7.5. n-Алкани.....   | 59 |
| 2.7.6. Пестициди .....   | 62 |
| 2.7.7. Естри фталне киселине .....   | 65 |
| 2.7.8. Супстанце које ометају рад хормонског система.....  | 67 |
| 2.8. Процена ризика по животну средину .....   | 68 |
| 2.9. Процена ризика по здравље људи.....   | 71 |
| 3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ .....   | 73 |
| 3.1. Одабир локација за узорковање .....   | 73 |
| 3.2. Хемикалије и лабораторијски прибор .....  | 79 |
| 3.3. Припрема узорака воде за анализу органских микрополутаната .....                                | 80 |
| 3.4. Припрема узорака седимента за анализу органских микрополутаната .....                           | 82 |
| 3.5. Инструментална анализа .....  | 85 |
| 3.6. Контрола квалитета примењених аналитичких метода.....   | 87 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.7. Процена еколошког ризика .....   | 87  |
| 3.8. Процена ризика по здравље људи.....                                      | 90  |
| 3.9. Примена географског информационог система .....                          | 94  |
| 3.10. Статистичка обрада података.....  | 95  |
| 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА.....   | 97  |
| 4.1. Микрополутанти у површинским водама .....                                | 97  |
| 4.2. Тумачење резултата у светлу Оквирне директиве о водама .....             | 108 |
| 4.3. Микрополутанти у седименту.....  | 109 |
| 4.4. n-Алкани.....  | 118 |
| 4.4.1. Површинска вода.....   | 118 |
| 4.4.2. Седимент .....   | 118 |
| 4.5. Стероли.....   | 122 |
| 4.5.1. Површинске воде.....   | 122 |
| 4.5.2. Седимент .....   | 123 |
| 4.6. Постојана органска једињења .....  | 126 |
| 4.6.1. Површинске воде.....   | 126 |
| 4.6.2. Седимент .....   | 129 |
| 4.7. Новооткривена загађујућа једињења .....                                  | 136 |
| 4.7.1. Површинске воде.....   | 136 |
| 4.7.2. Седимент .....   | 139 |
| 4.8. Идентификација извора загађења .....                                     | 142 |
| 4.8.1. Површинске воде.....   | 142 |
| 4.8.2. Седимент .....   | 145 |
| 4.9. Процена ризика по животну средину услед присуства микрополутаната.....   | 149 |
| 4.9.1. Површинска вода.....   | 149 |
| 4.9.2. Седимент .....   | 153 |
| 4.10. Утицај загађујућих једињења на здравље људи .....                       | 157 |
| 4.11. Упоредна анализа једињења измерених у седименту и површинској води..... | 159 |
| ЗАКЉУЧЦИ.....   | 163 |
| РЕФЕРЕНЦЕ.....  | 166 |
| Прилог .....  | 179 |

## 1. УВОД

Присуство **органичних загађујућих једињења** у различитим матриксама животне средине (води, седименту, земљишту, храни, итд.) представља опасност како по екосистем тако и по човека и његово здравље. Људске активности, почевши од најосновнијих потреба као што је одржавање личне хигијене, брига о здрављу и употреба лекова па све до индустријске и пољопривредне производње, довеле су до употребе огромног броја хемикалија које неретко завршавају у животној средини. У периоду између 1930. и 2000. године производња хемијских једињења порасла је са 1 милион тона на 400 милиона тона годишње. Према извештају енгл. EURO-STAT-а из 2013. године у периоду између 2002. и 2011. године преко 50% произведених хемикалија представљале су хемикалије штетне по животну средину. Од овог процента преко 70% хемикалија је са значајним утицајем на животну средину.<sup>1</sup>

Загађујућа једињења која доспевају у животну средину, уколико су постојане хемијске структуре те се под утицајем природних процеса деградације (хидролиза, фотооксидација, микробиолошки процеси) споро разграђују, заостају дужи временски период у природи, а често долази и до трансформације загађујућих једињења у још штетнија једињења од полазних. Све ово доводи до акумулације великог броја загађујућих супстанци (органичних и неорганичних) у животној средини нарушавајући квалитет животне средине, представљајући потенцијални ризик по здравље људи. Као последица, намеће се потреба сталног и системског мониторинга присуства широког спектра загађујућих супстанци у различитим деловима животне средине као основе управљања и контроле квалитета животне средине.<sup>2</sup>

Мониторинг загађујућих једињења у **водним телима** (рекама, језерима, каналским системима за наводнавање као што је Хидросистем Дунав–Тиса–Дунав) посебно је важан с обзиром на значај који вода има у нашим животима. Познато је да се више од трећине доступне слатке воде користи у пољопривреди, индустрији, за кућну употребу. Са друге стране, већина ових активности доводи до загађења воде великим бројем загађујућих једињења.<sup>3</sup> Иако је већина једињења присутна у малим концентрацијама, реда величина од

pg/l до  $\mu\text{g/l}$ ,<sup>4</sup> ови тзв. **микрополутанти**<sup>5,6,7</sup> могу представљати значајан токсиколошки проблем негативно утичући на квалитет површинске, подземне, воде за пиће, земљишта и седимента, а последично и на биљне културе које се на датим локацијама узгајају и наводњавају.<sup>8</sup>

**Седимент**, као саставни део водних тела, због својих карактеристика, представља „резервоар“ за бројне органске и неорганске супстанце, нарочито оне које су због своје хемијске структуре постојане на природне процесе деградације. У случају поплава, високог водостаја, измуљивања река, канала и језера, промене намене или измештања речног корита, микрополутанти адсорбовани на честице седимента преносе се у друге делове животне средине (секундарни извор) нарушавајући њихов квалитет.<sup>9</sup> Праћење квалитета седимента као неодвојивог сегмента водене средине употпуњује слику стања површинских вода.

Додатни проблем је непостојање постројења за пречишћавање градских и индустријских отпадних вода или само њихово ограничено пречишћавање примарном и секундарном обрадом, и то пре свега у великим градовима као што су Београд, Нови Сад и Ниш што има негативан утицај на стање водних реципијената. Ипак, испуштање непречишћених или недовољно пречишћених отпадних вода није карактеристично само за испитивани регион, јер је принцип „разблажење као решење за загађење“<sup>10</sup> доминантан у стратегији решавања проблема управљања отпадним водама посебно у земљама у развоју. Употреба површинских вода, које представљају реципијенте за отпадне воде, за наводњавање у пољопривредној производњи представља један у низу начина ширења микрополутаната у животној средини, што за последицу има оптерећеност обрадивог земљишта микрополутантима присутним у отпадним водама.<sup>11</sup>

Посебну групу микрополутаната чине органска загађујућа једињења. У **групу постојаних микрополутаната** који доспевају у животну средину емисијом из различитих антропогених активности убрајају се различите класе органских једињења и то полициклични ароматични угљоводоници (енгл. polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs),<sup>12</sup> полихлоровани бифенили (енгл. polychlorinated biphenyls, PCBs),<sup>13</sup> органохлорни пестициди (енгл. organochlorine pesticides, OCPs),<sup>13</sup> естри фталне киселине (енгл. phthalic acid esters,



PAEs),<sup>14</sup> перфлуорована једињења (енгл. perfluorinated compound, PFCs),<sup>15</sup> индустријске хемикалије, итд. Постојана органска загађујућа једињења представљају једињења која не подлежу или слабо подлежу биотским (микробиолошким) и абиотским (фотолитичким, хемијским) поступцима разградње. Додатно, ова једињења карактерише биоакмулација<sup>1</sup> односно накупљање у природи и у ланцу исхране. Постојана органска једињења карактерише вредност коефицијента расподеле између октанола и воде (енгл. octanol/water partition coefficient, Kow) већа од 5.<sup>16</sup> Међутим, присуство само малог броја ових загађујућих једињења дефинисано је постојећим регулативама посвећеним управљању и контроли стања квалитета животне средине. Сазнања о присуству великог броја микрополутаната у животној средини и њиховом утицају на живи свет (еколошки ризик), обухватајући ризик по здравље људи услед акутне или хроничне изложености, су малобројна.<sup>17</sup>

Треба узети у обзир и да се број новосинтетисаних једињења у свакодневној употреби стално увећава. Због тога, поред постојећих регулатива по питању квалитета животне средине, пре свега Оквирне директиве о водама (енгл. The EU Water Framework Directive 2000/60/EC, WFD)<sup>18</sup> и каснијих Директива које су из WFD проистекле, морају се доносити и нове које би обухватиле шири спектар једињења од до сада регулисаних. Због тога, стална и системска праћења присуства широког спектра микрополутаната у животној средини веома су важна јер се тиме обезбеђују информације о врстама и концентрацијама различитих једињења на основу којих је могуће проценити њихове основне „нулте“ концентрације, учесталост појављивања и опсег појављивања, извршити одговарајуће екотоксиколошке процене и процене ризика по здравље. На основу добијених свеобухватних резултата потребно је донети регулаторне мере ради даље контроле и управљања квалитетом животне средине.

У пракси чешћи је случај праћење присуства микрополутаната у површинским водама у поређењу са праћењем њиховог присуства у седименту. Један од разлога лежи у чињеници да седимент представља много сложенији матрикс за хемијску анализу једињења присутних у траговима у поређењу са водом. Стога је и комплекснија припрема

---

<sup>1</sup> Биоакмулација представља концентрисање (накупљање) загађујућих једињења у биљкама, животињама и људима.

узорака, која укључује низ аналитичких корака неопходних за добијање поузданих резултата о присуству загађујућих једињења у седименту.<sup>19</sup>

Додатни проблем приликом испитивања хемијског квалитета водних система је тај што је највећи број метода за анализу развијен за релативно мали број једињења у односу на читав спектар потенцијално присутних микрополутаната, и то најчешће за „регулисане“ микрополутанте. Тек однедавно посебну пажњу у истраживањима добијају **новооткривена једињења** (енгл. emerging compounds) и **једињења од посебног интереса** (енгл. contaminants of emerging concern, CECs) у области заштите животне средине захваљујући развоју софистицираних хибридних инструменталних техника на бази хроматографије и масене спектрометрије.<sup>20</sup> За **новооткривена једињења** у већини случајева не постоје довољно опсежни подаци или уопште нема података о садржајима и учесталости појављивања у животnoj средини. За **једињења од посебног значаја** постоје подаци о њиховом присуству у матриксама из животне средине, али се тек однедавно зна о њиховим потенцијално штетним особинама по животну средину и здравље људи. У новооткривена једињења (било новооткривена или једињења од посебног значаја) убрајају се пестициди у тренутној употреби, фармацеутски активна једињења (енгл. pharmaceutically active compounds, PhACs), хемикалије које се користе у домаћинствима (енгл. personal care products, PCPs)<sup>2</sup>, природни и синтетички хормони, једињења која се користе као успоривачи горења, нано-честице, итд.<sup>21</sup> Ова једињења најчешће као и постојана једињења показују тенденцију биоакумулације и штетног утицаја на животну средину, а самим тим и на здравље људи.

Да би се добила што шира слика присутности различитих класа микрополутаната, која су до сада, због различитих особина, углавном испитивана применом различитих аналитичких техника, последњих година велики напори се узлажу у развој тзв. вишекомпонентних (мултикомпонентних) метода. Вишекомпонентне методе омогућавају истовремено праћење великог броја једињења у једном аналитичком циклусу, омогућавајући на тај начин добијање брзих, свеобухватних информација ради процене стања квалитета испитиваних узорака из животне средине, што је случај и са методом

---

<sup>2</sup> Једињења која се налазе у саставу препарата за личну хигијену, кућну хемију, мириса.

анализе која је примењена у оквиру докторске дисертације. Овакве анализе омогућене су захваљујући техничким усавршавањем инструмената пре свега гасних и течних хроматографа повезаних са масено спектрометријским анализаторима. И поред широких могућности које нуде овакви савремени инструменти, оптимизација и валидација метода изузетно је комплексан задатак поготово када се ради о вишекомпонентним анализама, јер је потребно развити и одговарајућу методу припреме за издвајање што већег броја једињења различитих физичко-хемијских особина из матрикса узорка. Нимало лак задатак представља и обрада добијених хроматографско-масено спектрометријских података. Пошто се ради о великом броју једињења, интерпретација резултата се не може замислити без обраде података применом статистичких техника.<sup>22</sup>

Без обзира на сложеност захтева постављених пред вишекомпонентне методе ради потврде њихове поузданости, значај оваквих метода у процени тренутног стања квалитета водних система са аспекта присуства микрополутаната је немерљив, јер директно утиче на даље дефинисање предлога одговарајућих мера и стратегија одрживог развоја ради спречавања даљег нарушавања стања квалитета животне средине.<sup>17</sup>

У Републици Србији велика већина студија које су се бавиле присуством различитих класа загађујућих једињења у узорцима из животне средине.<sup>9,12,13,23,24</sup> ограничене су на одређену класу загађујућих једињења и то првенствено оне већ обухваћене постојећим регулаторним документима, те тако носе ограничене информације недовољне за свеобухватну процену стања квалитета одређених делова животне средине и ризика по здравље. Неколико студија бавило се одређивањима загађујућих једињења која нису обухваћена постојећим регулативама, нпр. фармацеутски активна једињења и хормони.<sup>23,25</sup> Још ређи су случајеви истовременог праћења присуства истих загађујућих једињења у оба матрикса, води и седименту.<sup>2</sup> Садржај загађујућих једињења у води даје информацију о тренутном стању квалитета воде док, као што је већ речено, седимент носи информацију и о историји загађења.

Процена еколошког статуса вода као и ризика по здравље људи који се могу испољити услед контакта са водом базира се на примени општеприхваћених упутстава као што су смернице за процену канцерогеног и неканцерогеног ризика по здравље људи

услед присуства загађујућих једињења у матриксама животне средине предложеног од стране Америчке агенције за заштиту животне средине (енгл. United States Environmental Protection Agency, US EPA).<sup>26,27</sup> За процену еколошког ризика уобичајено се примењује канадски стандард за квалитет седимента у циљу заштите воденог света (енгл. Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life) и смернице ЕМЕА (енгл. European Medicines Agency)<sup>28</sup> и то за израчунавање тзв. доприноса сваког измереног једињења енгл. risk quotients (RQs). Према ЕМЕА смерницама, ризик по животну средину процењује се узимајући у обзир организме који у тој средини живе.

## 1.1. Циљ рада

**Испуњењем циљева** постављених током пријаве теме докторске дисертације **остварени су следећи резултати:**

- Извршена је **вишекомпонентна анализа** композитних узорака **површинске воде и речног седимента** узоркованих са већег броја локација на подручју Аутономне Покрајине Војводине обухватајући **прекограничне реке Дунав, Тису и Бегеј**, реку која целим током припада Републици Србији, **Кривају, каналски Хидросистем Дунав–Тиса–Дунав, два језера Провала и Тиквара** ради добијања података о присуству **неколико стотина органских микрополутаната** у изабраним водним системима и формирања базе података о присуству регулисаних и новооткривених једињења;
- Добијени су подаци о присуству микрополутанта у **водним системима** на локацијама на којима су узети узорци воде и седимента и добијени резултати упоређени су са постојећим регулативама: Оквирном директивом о водама и каснијим Директивама на нивоу Европске уније, националним регулативама, уредбама као и постојећим литературним резултатима анализа присуства микрополутаната у површинској води и седименту у Србији и у свету;
- Извршена је процена **хемијског и еколошког статуса површинских вода и речног седимента** на локацијама са којих су прикупљени узорци воде и седимента;
- Извршена је **процена ризика по здравље људи** и то укупни неканцерогени и канцерогени ефекти измерених једињења услед контакта људског тела са водом

према смерницама Америчке агенције за заштиту животне средине (United States Environmental Protection Agency, US EPA);

- Извршена је статистичка обрада резултата применом мултиваријационих техника ради сагледавања „скривених“ података о присуству органских загађујућих једињења у површинским водама и седименту у циљу процене **могућих тачкастих и дифузних извора загађења** на испитиваним локацијама;
- Одређене су **локације и листа загађујућих једињења од посебног интереса** за површинске воде и седимент речног слива АП Војводине по питању загађености и учесталости појављивања једињења с циљем планирања даљег мониторинга како би се одредили трендови и промене квалитета површинских вода и речног и каналског седимента.

За велики број једињења измерене концентрације представљају **основни (нулти) ниво** имајући у виду да су **по први пут измерене у води и седименту** у испитиваним водним системима Републике Србије.

**Резултати који представљају основу ове докторске дисертације су међународно прихваћени и објављени у водећим часописима од међународног значаја. У прилогу су дати радови у облику у којем су публиковани (Прилог П1).**

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

Загађење површинских вода токсичним супстанцама (органиским и неорганиским) утиче на водени живи свет кроз акутну и хроничну токсичност, акумулацију загађујућих једињења у датом екосистему (води, седименту, земљишту), смањење броја организама на датом локалитету и биодиверзитета<sup>3</sup> и на крају штетним утицајем на здравље људи. Због свега наведеног, узрочници загађења морају се утврдити. Све претходно наведено треба да прати ефикасна стратегија смањења (уклањања) загађујућих супстанци на самом месту настанка на економски и по животну средину оправдан начин. Принципе које треба следити јесу начела предострожности праћена предузимањем превентивних акција да до самог загађење не дође, а уколико и дође, треба следити принцип „загађивач плаћа“. Такође, како пречишћавање градских и индустријских отпадних вода представља економски изазов, посебно за земље са ниским брутонационалним дохотком, стимулисање развоја иновативних техника у управљању отпадним водама треба да буде једна од важнијих стратегија сваке земље.<sup>29,30</sup>

Значајан број земаља у Европи (40) није спровео ниједан мониторинг програм који би се бавио одређивањем присуства загађујућих једињења у површинским водама у периоду од 2012. до 2017. године.<sup>21</sup> Важећа Директива 2013/39/EU<sup>30</sup> и Одлука 2015/495/EU<sup>31</sup> укључују 66 органских загађујућих једињења чији мониторинг треба вршити на нивоу Европске уније.<sup>21</sup> Важно је истаћи да се на овој листи не налазе нека од једињења за која постоје подаци о високој учесталости детекције и квантификације у површинским водама и имају потенцијал штетног утицаја на животну средину и здравље људи. Нека од ових једињења су PhACs кафеин, напроксен, ибупрофен, атенолол, итд. Стога у мониторинг програме требало би укључити и ова једињења како би се сагледало стање животне средине и за једињења која нису укључена у постојеће регулативе а која због концентрација у којима су присутна у матриксама животне средине и учесталости детекције односно квантификације представљају „кандидате“ за приоритизацију.<sup>21</sup>

---

<sup>3</sup> Биодиверзитет, реч коју је увео ентимолог Е.О. Wilson 1986. године представља варијабилност међу живим организмима што подразумева варијабилност унутар врста, између врста и између екосистема (<http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=205&id=204&акција=showXlinked>).

Недовољан је број научних истраживања и мониторинг програма усресређен на анализе присуства приоритетних<sup>4</sup>, приоритетних хазардних<sup>5</sup> и новооткривених супстанци у површинским водама. Разлози који утичу на ограниченост оваквих података су:

- Анализе једињења са различитим физичко-хемијским особинама представљају аналитички изазов, због употребе хемикалија високе чистоће и савремених инструменталних техника (пре свега гасне и течне хроматографије) које значајно поскупљују цену анализе;
- Већина анализа усмерене су на праћење загађујућих једињења у оквиру постојећих регулатива на националном или интернационалном нивоу;<sup>4</sup>
- Развој вишекомпонентних метода изискује значајна финансијска средства као и укључивање у рад добро обучених аналитичара.

Последњих година предност добијају методе чијом применом је могућа анализа значајног броја органских загађујућих једињења у тзв. појединачној аналитичкој анализи. Ове методе су значајне код мониторинг програма где се прати присуство једињења која припадају различитим хемијским класама (пестициди (органохлорни, органофосфорни, итд.), РАН, РСВ, PhAC, итд.), а где се резултати користе за доношење одлука везаних за приоритизацију једињења (регулисање), потреба за корективним акцијама (ремедијација), итд. Једна таква хроматографска анализа примењена је у оквиру ове докторске дисертације. Метода је заснована на аутоматској идентификацији и квантификацији једињења од интереса гасном хроматографијом (енгл. An automated identification and quantification system with gas chromatography- mass spectrometry database (AIQS-DB GC-MS)) коришћењем два независна анализатора, сингл и трипл квадруполног масеног анализатора.<sup>8,32</sup> Предложеном инструменталном методом могуће је анализирати готово хиљаду једињења у узорцима воде и седимента. У моменту анализе једињења од интереса у оквиру ове докторске дисертације број једињења који се могао анализирати са AIQS-DB GC-MS био је 940<sup>8,32</sup>, с тим да се број једињења која се налазе у бази стално увећава што у

---

<sup>4</sup> Приоритетне супстанце представљају органске и неорганске супстанце дефинисане Оквирном директивом о водама и каснијим Директивама чије присуство је неоподно пратити у површинским водама ради оцењивања квалитета животне средине.

<sup>5</sup> Приоритетне хазардне супстанце представљају супстанце које су се се у моменту доношења Директиве EQS 2008/105/EC нашле у једном од следећих стадијума: процес престанка производње, делимичне забране производње, контроле дистрибуције и продаје, и сл.

прилог говори истраживање из 2019. године<sup>33</sup> у којем је анализирано 970 једињења у честичној материји из атмосфере. Метода је ограничена на испитивања једињења која се на основу својих физичко-хемијских особина могу сврстати у групу полуиспарљивих органских једињења (енгл. semi-volatile organic compounds, SVOC). Метода је развијена од стране групе којом руководи професор Kiwao Kadokami (Institute of Environmental Science and Technology, University of Kitakyushu).<sup>34</sup>

## 2.1. Басен реке Дунав

Басен реке Дунав чине сливови река који се налазе у више од десет европских држава: Аустрији, Босни и Херцеговини, Бугарској, Хрватској, Чешкој Републици, Немачкој, Мађарској, Молдавији, Црној Гори, Румунији, **Републици Србији**, Словачкој, Словенији и Румунији.

Дунав, као друга највећа река у Европи (2857 km), протиче кроз десет земаља са укупно 80 милиона људи који живе у њеном сливу. Заједно са својим притокама Дунав представља ресурс за снабдевање пијаћом водом, одржавање биодиверзитета, пољопривреде, индустрије, риболова, туризма, транспорта робе, итд. Режим протока воде у реци Дунав у делу који припада Републици Србији може се посматрати као средња вредност протока за „влажни“ део године (период од априла до јуна) и период „сувог“ дела године (период од септембра до јануара). На улазу у Србију средњи вишегодишњи проток воде кроз реку Дунав износи 2 890 m<sup>3</sup>/s. На количину воде у реци Дунав значајно утичу две притоке које се уливају у реку Дунав на територији Републике Србије, реке Тиса и Сава, као и неколико мањих река. Допринос наведених река на средњи вишегодишњи проток воде кроз реку Дунав повећава се на 5 550 m<sup>3</sup>/s на излазу из земље.<sup>35</sup>

Пре Другог светског рата, почевши од 1856. године, Европска комисија за реку Дунав (енгл. European Commission of the Danube) сачињена од представника земаља кроз које протиче река Дунав, бавила се питањима ове за Европу значајне реке пре свега због водног саобраћаја тј. осигуравања неометане пловидбе реком Дунав. Након Другог светског рата, тачније 1948. године, у Београду је одржана конференција на којој су се земље источног блока договориле око преузимања контроле пловног пута реке Дунав. У



оквиру конференције, Европској комисији за реку Дунав додељена су права за увођење регулатива у делу који се односи на пловни пут и контролу спровођења мера.<sup>36</sup>

До краја 1980. године постало је јасно да деловање Европске комисије за реку Дунав и осталих политичких чиниоца у оквиру питања која су се тичала пловног пута реке није довољно и да ово деловање треба проширити и на остале сегменте друштвених потреба. Појавио се проблем нарушавања квалитета воде реке Дунав. С тим у вези, осам представника из земаља Дунавског басена потписали су декларацију 1985. године у Букурешту, тзв. Букурештанска декларација, енгл. Declaration of the Danube Countries to Cooperate on Questions Concerning the Water Management of the Danube (Bucharest Declaration), која се директно односила на питање деградације квалитета реке Дунав. Један од главних закључака донет у оквиру декларације био је препознавање да квалитет реке Дунав зависи од читавог њеног слива (басена) и да треба уложити напоре за заједничко деловање ради спречавања даљег нарушавања квалитета. На следећој значајној конференцији одржаној 1991. године у Софији, земље дунавског слива и Европске уније донеле су програм, енгл. Environmental Programme for the Danube River Basin (EPDRB) који се састојао из следећих важних ставки:<sup>36</sup>

- Развој јединственог (заједничког) система праћења стања квалитета Дунавског басена;
- Дефинисање одговорности сваке државе за тзв. прекогранично загађење (енгл. cross-border pollution);
- Доношење правилника у циљу заштите мочварних станишта;
- Дефинисање смерница за утврђивање локација од посебног интереса.

Претходне активности заједно са каснијим активностима везаним за доношење Оквирне директиве о водама представљале су увод у очување („конзервација“) квалитета и очување биодиверзитета водних система на територији Европе.<sup>36</sup>

Прегледом научно-истраживачких публикација стиче се утисак да не постоји довољно података о присуству загађујућих једињења у речној води и седименту како Дунава тако и његових притока нарочито када је реч о територији Републике Србије.<sup>2,9,23,24,25,37,38,39,40</sup> Матић-Вујагић и сар. (2016)<sup>9</sup> истраживали су изворе загађења

Дунава и његових притока анализирањем садржаја стерола; Sakan и сар. (2017)<sup>40</sup> одредили су садржаје 17 ОСР, 7 РСВ, 6 РАН и три инсектицида из групе триазина у површинским водама широм Србије (Дунаву, Тиси, Бегеју, каналу Дунав–Тиса–Дунав, Сави, Колубари, Великој Морави, итд.). Студија није обухватила „новооткривена“ једињења и процену утицаја на здравље људи. У истраживању спроведеном од стране Petrović и сар (2014)<sup>23</sup> испитивано је присуство 81 PhACs у узорцима површинске, подземне, градске и индустријске отпадне воде већином са територије АП Војводине.

Неколико значајних истраживања која су се бавила одређивањем хемијског и биолошког квалитета реке Дунав и појединих притока остварене су под покровитељством Интернационалне комисије за заштиту реке Дунав (енгл. International Commission for the Protection of the Danube River) кроз три истраживања, JDS1<sup>37</sup> (енгл. Joint Danube Survey 1, 2001. године), JDS2 (2007. године)<sup>38</sup>, JDS3 (2013. године)<sup>2</sup>. Прво од ових истраживања, JDS1, имало је за циљ процену хемијског и биолошког статуса (праћењем око 140 параметара) Дунава и појединих притока (са 96 локација од којих 24 на притокама). Када је реч о микрополутантима праћени су укупни угљоводоници, РАН, 26 поларних пестицида, седам једињења са листе WFD у води, суспендованој материји, седименту, дагњама и рибама. Број микрополутаната обухваћен овом студијом био је мањи од 50.

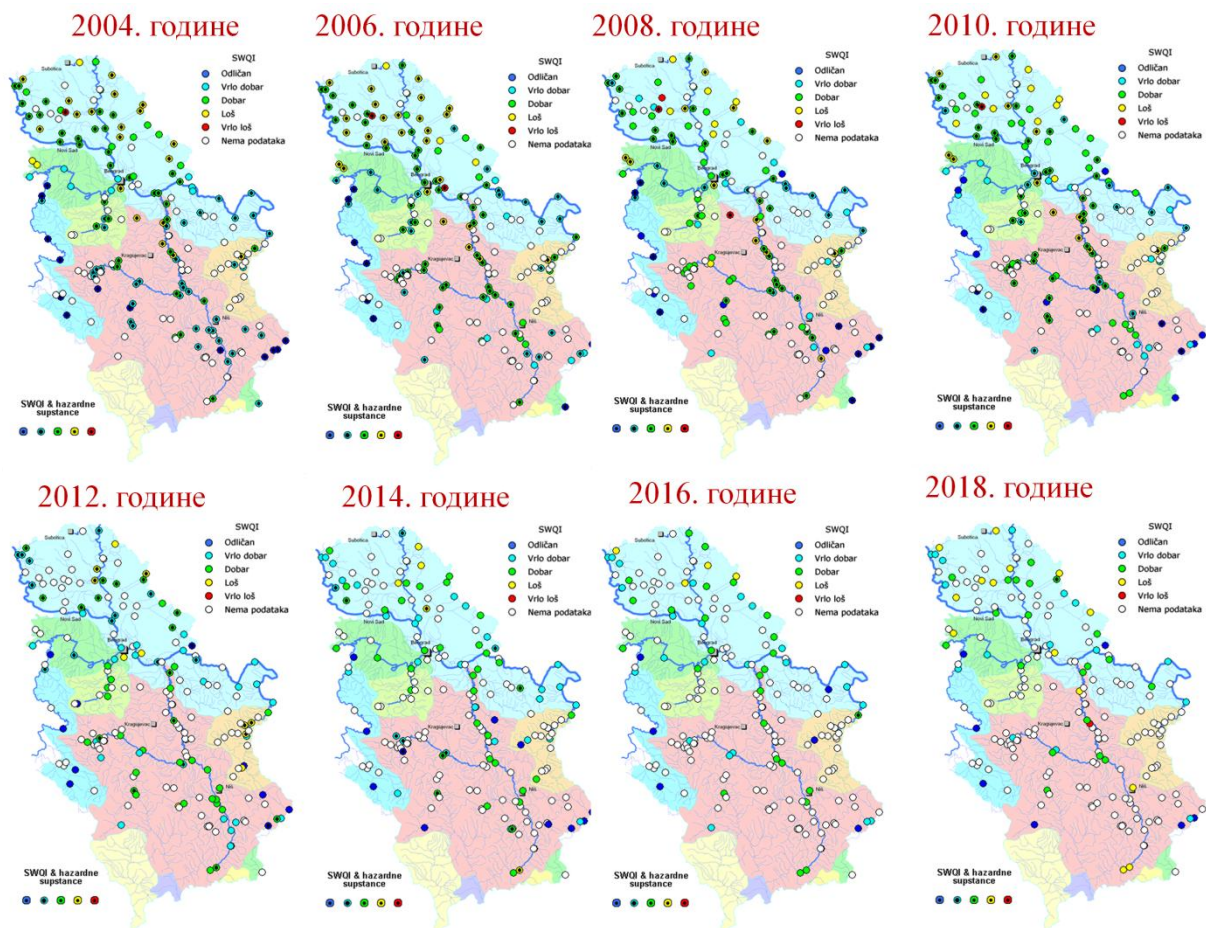
Другим по реду истраживањем, JDS2, праћено је више од 280 појединачних параметара (хемијских и биолошких, микроболошких, итд.) у води, седименту, дагњама и рибама узоркованим са укупно 124 локације (од којих 73 са Дунава, 23 са притока на самом ушћу и 28 у унутрашњости притока). Када је реч о микрополутантима, један од циљева ове студије био је укључивање свих једињења са листе WFD.

Трећим по реду истраживањем, JDS3, које важи за највећу светску експедицију овакве врсте, анализирано је око 800 појединачних параметара квалитета Дунава и појединих притока. Последња у низу студија обухватила је највећи број анализираних органских загађујућих једињења, преко 650. Хемијске анализе рађене су у неколико лабораторија – учесница истраживања. Истраживањем је показано да су максималне концентрације микрополутаната забележене у реонима великих градова (Београда и Букурешта) као последица испуштања градских отпадних вода. Присуство неких од

лакоразградивих микрополутаната (кафеина, цикламата) поступцима пречишћавања отпадних вода у површинској води указало је на испуштања непречишћених отпадних вода. Кроз анализу значајног броја органских полутаната током JDS3 истраживања омогућена је допуна листе специфичних микрополутаната за слив реке Дунав што је један од захтева у оквиру WFD.

Агенција за заштиту животне средине Републике Србије прати квалитет површинских и подземних вода. Постоје доступни подаци о резултатима испитивања биолошких, физичко-хемијских, хемијских и микробиолошких параметара квалитета вода почевши са 2011. годином. Хемијски параметри обухватају праћење приоритетних и приоритетних хазардних супстанци (тешке елементе, ОСР, РСВ, РАН, феноле, хербициде и др.) узимајући у обзир националне Уредбе и Правилнике који се тичу квалитета површинских и подземних вода као и препорука у оквиру WFD. Праћење квалитета површинских и подземних вода врши се на свим значајним водним системима Републике Србије.<sup>41</sup>

На слици 1 представљена су мерна места на територији Републике Србије са обједињеним приказом квалитета водотока у односу на присуство приоритетних и приоритетних хазардних супстанци са одговарајућом вредношћу композитног индикатора квалитета површинских вода (енгл. Serbian Water Quality Index, SWQI) на годишњем нивоу као индикатором општег квалитета површинских вода (Агенција за заштиту животне средине, <http://www.sepa.gov.rs/index.php>).<sup>42</sup> Квалитет површинских вода оцењује се оценама: одличан (круг тамноплаве боје), врлодобар (круг светлоплаве боје), добар (круг зелене боје), лош (круг жуте боје) и врло лош (круг црвене боје). Кругом беле боје означена су мерна места на којима у датим годинама није праћено присуство загађујућих једињења. Може се уочити да за период после 2010. године не постоје подаци за SWQI за северни део Србије посебно за Хидросистем Дунав–Тиса–Дунав.



Слика 1. Мониторинг приоритетних и приоритетних хазардних супстанци на територији Републике Србије за период од 2004. до 2018. године (<http://www.sepa.gov.rs/index.php>)<sup>42</sup>

## 2.2. Оквирна директива о водама

Стокхолмском конвенцијом (Стокхолм, Шведска, 22. маја 2001. године; ступила на снагу 17. маја 2004. године) издвојено је 12 постојаних органских загађујућих једињења (тзв. „дванаест прљавих“ (енгл. dirty dozen“)),<sup>16</sup> за која су се државе потписнице обавезале да ће одредити, забранити или ограничити њихову производњу као и смањити њихову емисију. Тиме је започета, на глобалном нивоу, интензивна „борба“ за очување животне средине по питању постојаних органских загађујућих једињења.<sup>43</sup> Бројним другим националним и међународним документима и регулативама<sup>18,30,44,45</sup> дефинисане су граничне вредности загађујућих једињења или групе загађујућих једињења у различитим

матриксима животне средине (површинске и подземне воде, седимент, земљиште, итд.). Са друге стране за већину „новооткривених“ једињења не постоје регулативе које регулишу граничне вредности у матриксима животне средине.

Брига о квалитету (физичка, хемијска и биолошка промена) површинских вода на нивоу Европске уније започета је WFD<sup>18</sup> и кроз касније Директиве (Директиве 2008/105/ЕС (ЕС, 2008)<sup>44</sup> и 2013/39/EU (EU, 2013)<sup>30</sup>) које су за циљ имале успостављање задовољавајућег квалитета европских површинских и подземних вода и спречавање даљег нарушавања квалитета вода. Директивом 2008/105/ЕС (ЕС, 2008)<sup>44</sup> регулисано је присуство 33 приоритетне и приоритетне хазардне супстанце (табела 1), док је Директивом 2013/39/EU (EU, 2013)<sup>30</sup> регулисано присуство укупно 45 приоритетних и приоритетних хазардних супстанци (табела 2). Директива 2013/39/EU (EU, 2013)<sup>30</sup> обухвата свих 33 једињења дефинисана Директивом 2008/105/ЕС (ЕС, 2008)<sup>44</sup> као и додатних 12 једињења. Три године касније, кроз Одлуку 2015/495/ EU (EU, 2015)<sup>31</sup> листа од 45 приоритетних и приоритетних хазардних једињења допуњена је са додатних 10 једињења и/или група једињења од значаја (табела 3). Додата загађујућа једињења представљају једињења која треба “посматрати“ (тзв. „Watch List“), све у циљу добијања података за потребе њиховог регуласања.

### 2.2.1. Историјат

Уговором о оснивању Европске заједнице<sup>46</sup> а посебно члановима 174 и 175 (1) који се тичу животне средине и овлашћењима Савета Европе у овој области која из уговора о оснивању проистичу, уз мишљења Економског и социјалног одбора и Одбора регија, заједно са закључцима са бројних конференција, семинара, итд., започело се са успостављањем оквира за деловање Заједнице у области политике вода. Потреба за успостављањем правног оквира на нивоу Заједнице који покрива еколошки квалитет вода проистекла је из закључака Министарског семинара о политици Заједнице у области вода одржаном у Франкфурту 1988. године. На Министарском семинару одржаном у Хагу 1991. године донета је декларација која се односила на подземне воде и потребе за спречавање нарушавања квалитета и квантитета сирових вода. Декларација Министарског семинара подразумевала је и израду акционог програма са циљем одрживог управљања и заштите

ресурса сирове воде а чија би имплементација започела од 2000. године. Савет Европе је у наредним годинама затражио ревизију постојеће Директиве Савета 80/68/ЕЕС о заштити подземних вода<sup>47</sup> од загађивања узрокованог опасним хемикалијама кроз две резолуције из 1992. и 1995. године. На састанку Савета Европе одржаном 18. децембра 1995. године затражена је израда нацрта нове Оквирне директиве о водама која би за циљ имала успостављање одрживе политике у области вода на нивоу Заједнице. Европска комисија је 9. септембра 1996. године истакла потребу за доношењем процедуре за регулисање захватања сирове воде и мониторинг квалитета и квантитета сирове воде. Такође, Европска комисија дала је предлог за Одлуку Европског Парламента и Савета Европе о акционом програму за интегралну заштиту и управљање подземним водама.

Све претходно наведено уврштено је у одговарајући законодавни оквир на нивоу Заједнице. Оквирна директива о водама, WFD<sup>18</sup> дефинише воду као некомерцијални производ сврставајући је у „баштину” коју треба заштитити у неизмењеном облику.

Главни задатак WFD<sup>18</sup> који је представљен кроз њен законодавни оквир је постизање најмање „доброг статуса“ копнених вода (површинских, мешовитих, обалских морских и подземних вода), као и одржавање истог из чега би произашла и сигурност снабдевања становништва питком водом што је један од главних предуслова за одржив развој. Додатно, WFD поставила је основу за обезбеђивање задовољавајућег квалитета вода не само на нивоу Заједнице већ и у релевантним државама нечланицама, посебно у случајевима речних сливова и језера која нису ограничена на територију једне државе. WFD усаглашена је са интернационалним уговорима о заштити и управљању водама (нпр. УН Конвенција о заштити и коришћењу прекограничних водотока и међународних језера)<sup>18</sup>.

### **2.2.2. Законодавни оквир**

Оквирна директива о водама 2000/60/ЕС<sup>18</sup>, донета од стране Европског парламента и Савета Европе 23. октобра 2000. године, успоставила је оквир за заједничко (на нивоу Европске уније) деловање по питању квалитета копнених вода а све у циљу очувања истих. Стратегија је између осталог укључила дефинисање групе једињења (приоритетна и приоритетна хазардна једињења) од посебног интереса на основу њиховог штетног утицаја

на водини свет. Наредне године, 2001., према препорукама из WFD, успостављена је листа приоритетних и приоритетних хазардних супстанци (Decision No 2455/2001/EC)<sup>48</sup> у области заштите вода. Листом су обухваћене 33 супстанце (табела 1) и то тешки елементи и органска једињења или групе органских једињења на нивоу Европске уније.

Следећа важна директива везана за квалитет вода донета је 16. децембра 2008. године и представља Директиву европског парламента и савета о стандардима квалитета животне средине у области политике вода (енгл., Environmental Quality Standard Directive 2008/105/EC)<sup>44</sup> која се надовезује на претходне директиве међу њима и WFD. Предложеном директивом утврђене су специфичне мере за контролу загађивања и стандард квалитета животне средине (енгл. environmental quality standards, EQS) за једињења уврштена у WFD одлуком No 2455/2001/EC.<sup>48</sup>

За утврђивање EQS користили су се подаци о акутној и хроничној токсичности изабраних једињења. Као последица наведеног EQS вредности утврђене су као просечне годишње концентрације (енгл. annual average environmental quality standards, AA-EQS) како би се акватична животна средина заштитила од последица дуготрајног излагања штетним хемикалијама односно као максимално дозвољене концентрације (енгл. maximum allowable concentration environmental quality standards, MAC-EQS) на сваком мерном месту праћења присуства приоритетних супстанци ради заштите од краткорочног излагања (табела 1). У оба случаја граничне вредности (AA-EQS и MAC-EQS) односе се на укупне концентрације загађујућих једињења у целом узорку воде (растворена и адсорбована количина на честичној материји по јединици запремине). Изузетак чине метали (олово, жива, кадмијум и никл) код којих се граничне концентрације односе на растворену количину. По питању седимента и биоте, WFD оставља могућност чланицама да самостално одреде EQS вредности применом транспарентних поступака или да примењују EQS за воду. Пре доношења WFD, граничне вредности за осам једињења биле су регулисане на нивоу Европске уније Директивом 80/68/ЕЕС.<sup>47</sup>

Државама чланицама, а самим тим и државама које су у фази приступања Европској унији наложено је да продубљују сазнања о присуству приоритетних супстанци и начинима доспевања загађујућих једињења у животну средину у циљу ефикасне контроле и потреба

за корективним мерама. Поред праћења стања водених система, мониторинг треба да обухвати и седимент и биоту а све у циљу обезбеђивања података за превентивна деловања у случају појаве загађивања површинске воде са могућим штетним последицама по акватичне организме и људско здравље. За једињења која у животну средину доспавају не само антропогеном активношћу већ и природним процесима (нпр. процесима сагоревања настају токсични ПАХ) не могу се применити смернице о постепеном искључивању емисија. Додатно, Директива EQS 2008/105/EC<sup>44</sup> предвиђа да листу приоритетних и приоритетних хазардних супстанци треба преиспитивати и допуњавати новим загађујућим једињењима за која се утврди штетан ефекат по акватичне организме и здравље људи.

Претходно је потврђено Директивом 2013/39/EU<sup>30</sup> која је допунила листу једињења из Директиве EQS 2008/105/EC<sup>44</sup> са 12 нових једињења и додатно ревидирала граничне вредности за поједина једињења из Директиве EQS 2008/105/EC<sup>44</sup>. Ревидиране граничне вредности дате су у табели 1 јер представљају важеће граничне вредности на нивоу Европске уније. Такође, државама чланицама остављена је могућност самосталне допуне постојеће листе загађујућим једињењима за која се у оквиру релевантних правила Заједнице укаже на токсичност.

У циљу подстицања регулисања нових једињања у оквиру постојећих регулатива, уведено је да Комисија Европске уније кроз касније регулативе успостави тзв. енгл “Watch List” (листу једињења коју треба пратити) кроз чије ће се праћење и мерење доносити одлуке о проширењу постојаће листе приоритетних и приоритетних хазардних једињења. Ова листа садржала би највише десет једињења или групе једињења са информацијама о матриксама у којима би се дата једињења пратила (вода, биота, седимент) као и могућим методама анализе једињења у одабраним матриксама. Одабир једињења, као и до сада, сводио би се на једињења за која постоје научна сазнања о њиховом штетном утицају на животну средину као и на здравље људи, али за која не постоји довољно података о концентрационим нивоима у животној средини те се реални ризик не може прецизно одредити.



На листи једињења за праћење су се према смерницама из Директиве 2008/102/ЕС<sup>44</sup> нашла три једињања: диклофенак, 17-beta-естрадиол (Е2) и 17-alfa-етинилестрадиол (ЕЕ2) (табела 3).

Током избора осталих једињења за улазак на тзв. “Watch List” (табела 3) у разматрање су узете следеће информације: (а) резултати ревизија WFD, (б) резултати добијени у оквиру истраживачких пројеката, (в) препоруке крајњих корисника које су се односиле на WFD, (г) резултати добијени у оквиру програма праћења загађујућих једињења земаља чланица Европске уније као и програма карактеризације речних басена у свакој од земаља чланица (обавеза из WFD), (д) информације везане за производњу, начин употребе, концентрације у којима су одређена једињења присутна у животној средини, итд.<sup>49</sup>

Избор броја мерних станица одређује се на следећи начин: свака земља чланица Европске уније на самом почетку одређује једну мерну станицу за вршење мониторинга. Након тога, бирају се нове према дефинисаним правилима. Уколико број становника земље превазилази 1 милион додаје се још једна мерна станица. Даље, површина коју покрива одређена земља (km<sup>2</sup>) дели се са 60 000 и добијени број заокружује се на најближи цели број. Добијена вредност додаје се на постојећи број мерних станица. Број становника изражен у милионима дели се са 5 милиона и по истом принципу, као и са површином земље чланице, допуњује се укупан број мерних станица.<sup>49</sup> На основу претходно наведеног, број мерних станица у Републици Србији требало би да износи 4.

**Табела 1.** *Листа приоритетних и приоритетних хазардних једињења дефинисаних Оквирном Директивом од водама, WFD<sup>18</sup> и Директивом 2008/102/ЕС<sup>44</sup>*

| Редни број | CAS број <sup>1</sup> | Назив једињења  | Приоритетна хазардна супстанца | AA-EQS <sup>2</sup><br>копнене површинске воде<br>(µg/l)                                 | AA-EQS<br>остале површинске воде<br>(µg/l) | MAC-EQS <sup>3</sup><br>копнене површинске воде<br>(µg/l)                             | MAC-EQS<br>остале површинске воде<br>(µg/l)   |
|------------|-----------------------|---|--------------------------------|--|--|---|---|
| 1.         | 15972-60-8            | Алахлор (О)   |                                | 0,3  | 0,3  | 0,7   | 0,7   |
| 2.         | 120-12-7              | Антрацен (О)  | Да                             | 0,1  | 0,1  | 0,1   | 0,1   |
| 3.         | 1912-24-9             | Атразин (Н)   |                                | 0,6  | 0,6  | 2,0   | 2,0   |
| 4.         | 71-43-2               | Бензен (Н)  |                                | 10   | 8  | 50  | 50  |
| 5.         |                       | <b>Бромованидифенил етри (II)</b>   | Да                             | -  | -  | 0,14  | 0,014   |
| 6.         | 7440-43-9             | Кадмијум и његова једињења (у зависности од класе воде на основу тврдоће) | Да                             | ≤ 0,08 (класа 1)<br>0,08 (класа 2)<br>0,09 (класа 3)<br>0,15 (класа 4)<br>0,25 (класа 5) | 0,2  | ≤ 0,45 (класа 1)<br>0,45 (класа 2)<br>0,6 (класа 3)<br>0,9 (класа 4)<br>1,5 (класа 5) | ≤ 0,45 (класа 1)<br>0,45 (класа 2)<br>0,6 (класа 3)<br>0,9 (класа 4)<br>1,5 (класа 5) |
| 6а.        | 56-23-5               | Угљен тетраклорид   |                                | 12   | 12   | није примењиво  | није примењиво  |
| 7.         | 85535-84-8            | <b>C<sub>10-13</sub>-хлоровани алкани (II)</b>                            | Да                             | 0,4  | 0,4  | 1,4   | 1,4   |
| 8.         | 470-90-6              | Хлорфенвинфос (О)   |                                | 0,1  | 0,1  | 0,3   | 0,3   |
| 9.         | 2921-88-2             | Хлорпирифос (хлорпирифос етил) (О)  |                                | 0,03   | 0,03                                       | 0,1   | 0,3   |
| 9а.        |                       | Циклодиенску пестициди  | Да                             | Σ = 0,01   | Σ = 0,005                                  | није примењиво  | није примењиво  |
|            | 309-00-2              | Алдрин  |                                |  |  |   |   |
|            | 60-57-1               | Диелдрин  |                                |  |  |   |   |
|            | 72-20-8               | Ендрин  |                                |  |  |   |   |
|            | 465-73-6              | Изоендрин   |                                |  |  |   |   |
| 9б.        | није примењиво        | Укупни DDT  |                                | 0,025  | 0,025                                      | није примењиво  | није примењиво  |
|            | 50-29-3               | p,p'-DDT  |                                | 0,01   | 0,01                                       | није примењиво  | није примењиво  |

**Табела 1. наставак**

| Редни број | CAS број   | Назив једињења                                      | Приоритетна<br>хазардна<br>супстанца | АА-EQS <sup>2</sup><br>копнене<br>површинске<br>воде<br>(µg/l) | АА-EQS<br>остале<br>површинске<br>воде<br>(µg/l) | МАС-EQS <sup>3</sup><br>копнене<br>површинске<br>воде<br>(µg/l) | МАС-EQS<br>остале<br>површинске<br>воде<br>(µg/l) |
|------------|------------|---|--------------------------------------|--|--|---|---|
| 10.        | 107-06-2   | 1,2-дихлоретан (H)                                  |                                      | 10   | 10   | није<br>примењиво   | није<br>примењиво                                 |
| 11.        | 75-09-2    | Дихлорметан   |                                      | 20   | 20   | није<br>примењиво   | није<br>примењиво                                 |
| 12.        | 117-81-7   | Bis(2-етилхексил)фталат<br>(DEHP) (O)               | Да                                   | 1,3  | 1,3  | није<br>примењиво   | није<br>примењиво                                 |
| 13.        | 330-54-1   | Диурон (H)  |                                      | 0,2  | 0,2  | 1,8/<br>0,01  | 1,8   |
| 14.        | 115-29-7   | Ендосулфан (O)                                      | Да                                   | 0,005  | 0,0005   | 0,01  | 0,004   |
|            | 959-98-8   | (alfa-ендосулфан)                                   |                                      |  |  |   |   |
| 15.        | 206-44-0   | <b>Флуорантен (II)</b>                              |                                      | 0,0063   | 0,0063   | 0,12  | 0,12  |
| 16.        | 118-74-1   | <b>Хексахлорбензен (II)</b>                         | Да                                   |  |  | 00,05   | 0,05  |
| 17.        | 87-68-3    | ХексахлорбутADIен (O)                               | Да                                   |  |  | 0,6   | 0,6   |
| 18.        | 608-73-1   | Хексахлорциклохексани (O)<br>(gamma-изомер, Линдан) | Да                                   | 0,02   | 0,002  | 0,04  | 0,02  |
| 19.        | 34123-59-6 | Изопротурон (H)                                     |                                      | 0,3  | 0,3  | 1,0   | 1,0   |
| 20.        | 7439-92-1  | Олово и његова једињења                             | Да                                   | 1,2  | 1,3  | 14  | 14  |
| 21.        | 7439-97-6  | Жива и њена једињења (O)                            | Да                                   |  |  | 0,07  | 0,07  |
| 22.        | 91-20-3    | Нафтален (O)  |                                      | 2  | 2  | 130   | 130   |
| 23.        | 7440-02-0  | Никл и његова једињења                              |                                      | 4  | 8,6  | 34  | 34  |
| 24.        | 25154-52-3 | <b>Нонилфеноли (II)</b>                             | Да                                   | 0,3  | 0,3  | 2,0   | 2,0   |
|            | 104-40-5   | (4-(para)-нонилфенол)                               |                                      |  |  |   |   |
| 25.        | 1806-26-4  | <b>Октилфеноли (II)</b>                             | Да                                   | 0,1  | 0,01   | није<br>примењиво   | није<br>примењиво                                 |
|            | 140-66-9   | (para-terc-октилфенол)                              |                                      |  |  |   |   |
| 26.        | 608-93-5   | <b>Пентахлорбензен (II)</b>                         | Да                                   | 0,007  | 0,0007   | није<br>примењиво   | није<br>примењиво                                 |
| 27.        | 87-86-5    | Пентахлорофенол (O)                                 | Да                                   | 0,4  | 0,4  | 1   | 1   |

**Табела 1. Наставак**

| Редни број | CAS број                 | Назив једињења  | Приоритетна хазардна супстанца | АА-EQS <sup>2</sup> копнене површинске воде (µg/l) | АА-EQS остале површинске воде (µg/l) | МАС-EQS <sup>3</sup> копнене површинске воде (µg/l) | МАС-EQS остале површинске воде (µg/l) |
|------------|--------------------------|---|--------------------------------|--|--------------------------------------|---|---------------------------------------|
| 28.        | није примењиво           | <b>Полициклични ароматични угљоводници (П)</b>            | Да                             | није примењиво                                     |                                      |   |                                       |
|            | 50-32-8                  | Бензо(а)пирен (BaP)                                       | Да                             | 1,7x10 <sup>-4</sup>                               | 1,7x10 <sup>-4</sup>                 | 0,27  | 0,027                                 |
|            | 205-99-2                 | Бензо(б)флуорантен  | Да                             | BaP  | BaP                                  | 0,017   | 0,017                                 |
|            | 207-08-9                 | Бензо (к) флуорантен                                      | Да                             | BaP  | BaP                                  | 0,017   | 0,017                                 |
|            | 191-24-2                 | Бензо (g,h,i)перилен                                      | Да                             | BaP  | BaP                                  | 8,2x10 <sup>-3</sup>                                | 8,2x10 <sup>-4</sup>                  |
|            | 193-39-5                 | Индено(1,2,3-сd)пирен                                     | Да                             | BaP  | BaP                                  | није примењиво                                      | није примењиво                        |
| 29.        | 122-34-9                 | Симазин (Н)   |                                | 1  | 1                                    | 4   | 4                                     |
| 29a.       | 127-18-4                 | Тетрахлороетилен  |                                | 10   | 10                                   | није примењиво                                      | није примењиво                        |
| 29b.       | 79-01-6                  | Трихлоретилен   |                                | 10   | 10                                   | није примењиво                                      | није примењиво                        |
| 30.        | 688-73-3                 | Трибутил калајна једињења (О)                             | Да                             | 0,0002   | 0,0002                               | 0,0015  | 0,0015                                |
| 31.        | 36643-28-4<br>12002-48-1 | (Трибутилкалај-катјон)<br>Трихлорбензени (О)              |                                | 0,4  | 0,4                                  | није примењиво                                      | није примењиво                        |
| 32.        | 120-82-1<br>67-66-3      | (1,2,4-три хлорбензен)<br>Трихлорметан (Хлороформ)<br>(Н) |                                | 2,5  | 2,5                                  | није примењиво                                      | није примењиво                        |
| 33.        | 1582-09-8                | <b>Трифлуралин (П)</b>                                    | Да                             | 0,03   | 0,03                                 | није примењиво                                      | није примењиво                        |

<sup>1</sup>CAS (engl. Chemical Abstracts Service) -нумеричка идентификација хемијских једињења, <sup>2</sup>АА-EQS просечне годишње концентрације (енгл. annual average environmental quality standards, АА-EQS); <sup>3</sup>МАС-EQS максимално дозвољене концентрације (енгл. maximum allowable concentration)

environmental quality standards, MAC-EQS); П- праћење загађујућег једињења или групе једињења се препоручује у матриксу седимента; О - праћење загађујућег једињења или групе једињења се врши према потреби у матриксу седимента; Н – праћење загађујућег једињења или групе једињења се не препоручује у матриксу седимента.

**Табела 2.** *Листа приоритетних и приоритетних хазардних једињења дефинисаних Директивом 2013/39/EU<sup>30</sup>*

| Редни број | CAS број              | Назив једињења   | Приоритетна хазардна супстанца | AA-EQS копнене површинске воде ( $\mu\text{g/l}$ ) | AA-EQS остале површинске воде ( $\mu\text{g/l}$ ) | MAC-EQS копнене површинске воде ( $\mu\text{g/l}$ ) | MAC-EQS остале површинске воде ( $\mu\text{g/l}$ ) |
|------------|-----------------------|--|--------------------------------|--|---|---|--|
| 34.        | 115-32-2              | Дикофол  | Да                             | $1,3 \times 10^{-3}$                               | $3,2 \times 10^{-3}$                              | није примењиво                                      | није примењиво                                     |
| 35.        | 763-23-1              | Перфлуороктан сулфонска киселина и њени деривати(PFOS) | Да                             | $6,5 \times 10^{-4}$                               | $1,3 \times 10^{-4}$                              | 36  | 7,2  |
| 36.        | 124495-18-7           | Квиноксифен  | Да                             | 0,15   | 0,015   | 2,7   | 0,54   |
| 37.        |                       | Диоксини и једињења слична диоксину                    | Да                             |  |   | није примењиво                                      | није примењиво                                     |
| 38.        | 74070-46-5            | Аклонифен  |                                | 0,12   | 0,012   | 0,12  | 0,012  |
| 39.        | 42576-02-3            | Бифенокс   |                                | 0,012  | 0,0012  | 0,04  | 0,004  |
| 40.        | 28159-98-0            | Цибутрин   |                                | 0,0025   | 0,0025  | 0,016   | 0,016  |
| 41.        | 52315-07-8            | Циперметрин  |                                | $8 \times 10^{-5}$                                 | $8 \times 10^{-6}$                                | $6 \times 10^{-4}$                                  | $6 \times 10^{-4}$                                 |
| 42.        | 62-73-7               | Дихлорвос  |                                | $6 \times 10^{-4}$                                 | $6 \times 10^{-5}$                                | $7 \times 10^{-4}$                                  | $7 \times 10^{-4}$                                 |
| 43.        |                       | Хексабром-циклододекани(HBCDD)                         | Да                             | 0,0016   | 0,0008  | 0,5   | 0,05   |
| 44.        | 76-44-8/<br>1024-57-3 | Хептахлор и хептахлор епоксид                          | Да                             | $2 \times 10^{-7}$                                 | $1 \times 10^{-8}$                                | $3 \times 10^{-4}$                                  | $3 \times 10^{-5}$                                 |
| 45.        | 886-50-0              | Тербутрин  |                                | 0,065  | 0,0065  | 0,34  | 0,034  |

\* редни бројеви се надовезују на редне бројеве из табеле 1 јер су дата једињења допуна листе једињења дефинисана Директивом 2008/102/EC<sup>44</sup>

**Табела 3.** *Листа једињења дефинисана Одлуком 2015/495<sup>31</sup>, „прва листа за праћење“ енгл. Ist Watch List*

| Редни број | CAS број    | Једињење                       | Класа                             | PNEC <sup>6</sup> „Watch List“ 2015 (µg/l) <sup>31</sup> | PNEC (µg/l) (ревидиране вредности), 2018 <sup>50</sup> |
|------------|-------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|--|
| 1.         | 57-63-6     | 17-alfa-етинилестрадиол (ЕЕ2)  | Синтетски естрогени хормон        | 0,000035   | -  |
| 2.         | 50-28-2     | 17-beta-естрадиол (Е2)         | Природни хормон                   | 0,0004   | -  |
| 3.         | 53-16-7     | Естрон (Е1)                    | Природни хормон                   | 0,0036   | -  |
| 4.         | 15307-86-5  | Диклофенак                     | Нестероидни анти-инфламаторни лек | 0,1  | 0,05   |
| 5.         | 128-37-0    | 2,6-ди-терт-бутил-4-метилфенол | Антиоксидант                      | 3,16   |  |
| 6.         | 5466-77-3   | 2-етилхексил-4-метоксицинамат  | Супстанца из крема за сунчање     | 6,0 (200 µg/kg у седименту)                              | -  |
| 7.         | 114-07-8    | Еритромицин                    | Антибиотик                        | 0,2  | -  |
| 8.         | 81103-11-9  | Кларитромицин                  | Антибиотик                        | 0,13   | 0,12   |
| 9.         | 83905-01-5  | Азотромицин                    | Антибиотик                        | 0,09   | 0,019  |
| 10.        | 2032-65-7   | Метиокарб                      | Инсектицид и хербицид             | 0,01   | 0,002  |
| 11.        | 19666-30-9  | Оксадиазон                     | Хербицид                          | 0,088  |  |
| 12.        | 2303-17-5   | Триалат                        | Хербицид                          | 0,67   | 0,41   |
| 13.        | 105827-78-9 | Имидаклоприд                   | Инсектицид                        | 0,009  | 0,0083   |
| 14.        | 111988-49-9 | Тиаклоприд                     | Инсектицид                        | 0,05   | 0,01   |
| 15.        | 153719-23-4 | Тиаметоксам                    | Инсектицид                        | 0,14   | 0,042  |
| 16.        | 210880-92-5 | Клотианидин                    | Инсектицид                        | 0,13   |  |
| 17.        | 135410-20-7 | Ацетамиприд                    | Инсектицид                        | 0,5  |  |

<sup>6</sup> PNEC вредности (енгл predicted no effect concentration, PNEC) представљају „предвиђене“ концентрације загађујућих једињења без ефекта по живи свет. PNEC представља важан критеријум за квантификацију и приоритизацију ризика.

### 2.3. Значај седимента као резервоара загађујућих једињења

Загађење седимента доводи до еколошког проблема који се манифестује на више начина.<sup>29</sup>

- Угрожавање опстанка акватичних организама;
- Увођење загађујућих једињења у ланац исхране путем биоаккумуляције и биомагнификације;
- Штетан ефекат по здравље људи изазван директним (измуљивање седимента) или индиректним (конзумирање рибе) контактом;
- Смањење биодиверзитета и економски ефекат проузрокован смањењем бројности риба.

У састав речног седимента улази органски и неоргански материјал укључујући муљ, глину, минералне соли, песак, биолошки материјал, итд. Седимент настаје површинском ерозијом земљишта у областима речног слива ношен снагом воде најчешће током обилних падавина. Том приликом у водне реципијенте доспевају и загађујућа једињења присутна на локалитетима са којих долази до ерозије. Величина честица које улазе у састав седимента креће се у опсегу од 1,95  $\mu\text{m}$  (глине) до 1,5 mm (груби песак).<sup>51</sup> Додатне количине седимента настају и услед микробиолошке деградације органске материје која потиче из отпадних вода. Такође, одређена количина седимента настаје и процесом еутрофикације којим се раст алги и микрофита остварује као последица доспевања азотових и фосфатних једињења у површинске воде.<sup>29</sup>

Важна улога седимента као медијума за развој воденог екосистема (нпр. мрест риба) и директан контакт са речном водом условљава да се поред редовног праћења стања квалитета површинских вода мора вршити и праћење стања квалитета речног седимента, посебно због могуће секундарне контаминације у случају да седимент еродира услед флукуација у протоку (нпр. поплаве).

Законодавство на нивоу Европске уније није јединствено по питању оквира за деловање у случају квалитета седимента. Поједине земље чланице Европске уније, законодавни оквир по питању квалитета седимента уврстиле су у законодавни оквир квалитета земљишта.<sup>51</sup>



У оквир законодавства Републике Србије а према закону о заштити земљишта („Сл. гласник“ РС 112/2015)<sup>52</sup> уврштен је проблем ерозије са увођењем обавезе израде катастра о загађеним, угроженим и деградираним земљиштима. У оквиру истог закона дефинисане су и казне у случају неадекватног одлагања загађујућих, штетних и опасних материја на површину земљишта и у земљиште. Предходно наведено пружа основ за деловање у области смањења потенцијалног загађења речног седимента.

У табелама 1 и 2 означена су загађујућа једињења за која је неопходно вршити праћење у седименту у циљу задовољавања критеријума из Директиве 2008/105/ЕС,<sup>44</sup> а према препорукама из „Водича број 25“<sup>53</sup> (стратегија праћења загађујућих једињења у води, седименту и биоти). Поред имена једињења или групе једињења, у заградама су додата слова „П“, „О“ и „Н“. Слово „П“ представља скраћеницу од речи приоритетно тј. за дата једињења неопходно је вршити редовно праћење у седименту. Ознака „О“ представља скраћеницу за реч опционо, тј. за дата једињења праћење се врши када постоје оправдани разлози на основу степена загађености седимента. За једињења означена словом „Н“ не препоручује се праћење осим када постоје јасни докази да је дошло да акумулације датог једињења у седименту на датом локалитету.

За разлику од учесталости праћења загађујућих супстанци у површинским водама (12 пута годишње), према „Водичу број 25“<sup>53</sup> препорука је да се праћење стања квалитета седимента врши најмање једном годишње. Заправо, водичем су предложена приоритетна једињења дефинисана Директивом 2008/105/ЕУ<sup>44</sup> чије праћење треба спроводити у матриксама од интереса (вода, седимент, биота) првенствено на основу физичко-хемијских особина приоритетних једињења (растворљивост у води, коефицијент октанол/вода, потенцијал за биоакумулацију и биомагнификацију<sup>7</sup>).

Према водичу<sup>53</sup>, узорковање седимента може се остварити кроз два приступа, пробабилитички и циљани приступ. **Пробабилитичким приступом** насумично се одређују локације узимања узорака седимента на задатом локалитету (или регији), док **циљаним приступом** се локације узорковања седимента одређују узимајући у обзир притиске нпр. близина градова, испуста отпадних вода, итд. тј. на основу претходног

---

<sup>7</sup> Биомагнификација представља повећање концентрације загађујућих једињења у ланцу исхране.

знање о потенцијално загађеним локалитетима. Пробабилитички приступ погоднији је за одређивање дифузних извори загађења, док циљани приступ је погоднији за примену WFD.<sup>53</sup>

За разлику од површинских вода, седимент је мање подложен променама концентрација загађујућих једињења током времена. Брзина седиментације се креће у опсегу од 1 до 10 mm/години. Самим тим и учесталост узорковања седимента је другачија (знатно мања) у односу на учесталост узорковања површинских вода. Директива 2008/105/ЕС<sup>44</sup> предвиђа да се узорковање врши минимум једном годишње односно на сваке три године ради праћења временске дистрибуције загађујућих једињења у водним телима ради задовољавања стандарда квалитета животне средине. С друге стране, хомогеност седимента далеко је мања у поређењу са водом. Број локација узорковања варира у зависности од типа површинских вода из којих се узимају узорци седимента као и самог локалитета (близина градова, испуста отпадних токова, итд). Већи број мерних места неопходан је на локалитетима који се сматрају угроженим, нпр. канал Дунав–Тиса–Дунав у делу код града Врбас.<sup>24</sup> Додатно, у случају река са притокама, одређује се мерно место на довољној удаљености од ушћа реке притоке у циљу ефикасног мешања воде.<sup>53</sup>

При одабиру локације за узорковање препоручује се избор локација на којима је велика заступљеност fine фракције седимента (глине и муља). По правилу, узораци седимента требало би да имају најмање 5% fine фракције (<63  $\mu\text{m}$ ). Препорука је да се на свакој локацији узоркује три до пет независних композитних узорака. Дубина узорковања ограничава се на површински део седимента (5–10 cm) јер се тако могу добити најтачнији подаци о степену загађења седимента са испитиваног локалитета.<sup>53</sup>

Када је реч о фракцији седимента коју треба анализирати, више приступа представљено је у оквиру водича. Најчешће примењивани метод анализе укључује фракције <63  $\mu\text{m}$ . За анализу органских микрополутаната неопходна запремина седимента износи 200 ml. По пријему у лабораторију, потребно је просејати узорке седимента кроз сито пречника 2 mm ради уклањања бентичких организама и потенцијално присутних материјала који нису седимент. Препорука је да се „влажно“ просејавање седимента

извршини на месту узорковања. Узорци се могу чувати до седам дана на +4 °C или до 3 месеца на -20 °C.<sup>53</sup>

Приликом спорвођења поступака узорковања седимента примењују се ISO стандарди из серије 5667:<sup>53</sup>

- Осмишљавање стратегије узорковања (ISO, 2006);
- Конзервисање и руковање узорцима (ISO, 2003);
- Узимање узорака из река и потока (ISO, 2005);
- Узорковање дубинског седимента (ISO, 1995);
- Водич за конзервисање и руковање муљем и седиментом (ISO, 1999);
- Узорковање морског седимента (ISO, 2004).

## 2.4. Изазови у анализи микрополутаната у матриксама животне средине

За квалитативна и квантитативна одређивања микрополутаната гасна односно течна хроматографија нуде вишеструке предности, нарочито када је у питању њихова спрега са масено спектрометријским детектором.<sup>22,23,54,55</sup> Ове технике омогућавају примену поједностављених метода припреме или примену „зелених“ технологија у припреми узорака кроз минималне утрошке хемикалија, свођење одваге узорка за анализу на минимум, аутоматизацију у раду, смањење трошкова итд.<sup>56</sup>

Генерално гледано, течна хроматографија примењује се у анализи слабо испарљивих једињења, једињења која се распадају на вишим температурама (термолабилна једињења), поларних једињења. Већина постојаних органских загађујућих једињења, због својих физичко-хемијских особина, погоднија су за гасно хроматографску анализу. Када је реч о „новооткривеним“ једињењима, примена течне хроматографије је заступљенија, јер је већина ових једињења поларна, слабо испарљива, термонестабилна и не подлеже лако дериватизацији.<sup>8,20,57</sup> Поступак валидације методе за анализу микрополутаната у матриксама животне средине обухвата одређивање стандардних

---

<sup>8</sup> Дериватизација представља превођење најчешће поларних једињења у мање поларна једињења уз истовремено повећање термичке стабилности и испарљивости у односу на полазно једињење.

параметара валидације методе као што су линеарност, границе детекције и квантификације, ефикасност екстракције, поновљивост, матрикс ефекат, мерну несигурност, робусност, итд. Валидација методе заснована је на анализи реалног матрикса за процену свих релевантних параметара методе док се за одређивање ефикасности метода користе сертифицирани референтни материјали када су доступни. Такође, податак о поновљивости и репродуктивности треба да буде саставни део извештаја о валидацији методе.

Тренутно, хроматографске технике повезане са масено-спектрометријским анализаторима (gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS), liquid chromatography–mass spectrometry (LC–MS) и liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC–MS/MS)) и у комбинацији са екстракцијом на чврстој фази (енгл. solid phase extraction, SPE) представљају највише коришћене аналитичке технике у праћењу присуства микрополутаната у узорцима животне средине.<sup>20,58</sup> Припрема узорака за инструментално одређивање једињења од интереса исцрпан је корак јер захтева доста времена и изискује значајане финансијске трошкове ради набавке прибора и хемикалија високих чистоћа неопходних за овакве анализе. Свака техника има за циљ екстракцију једињења од интереса са високом ефикасношћу и да истовремено уклони интерферирајућа (ометајућа) једињења из екстракта узорка, уколико је потребно да измени физичко-хемијске особине изабраног једињења (нпр. дериватизацијом) и учини га погодним за инструменталну анализу, доведе до концентрисања једињења ради успешне квантификације истог и да омогући поновљивост мерења. Три најважнија корака у припреми узорака су:<sup>59</sup>

- Предtretман узорка (нпр. филтрација узорка речне воде, центрифугирање узорака седимента ради одстрањивања вишка воде);
- Корак екстракције једињења од интереса;
- Корак пречишћавања ради уклањања интерферирајућих једињења из узорка;
- Корак концентрисања узорака на запремине финалног екстракта најчешће од 100 до 1000  $\mu\text{l}$ .

## 2.5. Методе припреме узорака на анализу микрополутаната у води и седименту

Анализа загађујућих једињења у матриксама животне средине захтева примену техника које поседују високу ефикасност, селективност и осетљивост. Директна анализа матрикса животне средине није изводљива. Са технолошким усавршавањем инструмената посебно у последње две деценије примена аутоматизованих техника за припрему узорка постала је уобичајена лабораторијска пракса.<sup>56</sup> Неке од најчешће примењиваних метода припреме узорака за анализу загађујућих органских једињења из матрикса животне средине су:<sup>58</sup>

- Течно-течна екстракција (енгл. liquid-liquid extraction, LLE);
- **Екстракција на чврстој фази (енгл. solid phase extraction, SPE);**
- Микроекстракција на чврстој фази (енгл. Solid phase microextraction, SPME);
- **Екстракција под повишеним притиском и температуром (енгл. accelerated solvent extraction, ASE);**
- Екстракција потпомогнута микроталасима (енгл. microwave-assisted extraction, MAE);
- Брза, лака, јефтина, ефикасна, робустна и сигурна метода припреме узорака, (енгл. quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe, QuEChERS);<sup>57</sup>
- Сокслетова екстракција (енгл. Soxhlet extraction) и многе друге.

### 2.5.1. Течно-течна екстракција

Течно-течна екстракција спада у најстарије, добро истражене методе припреме узорака која користи веће количине органских растварача за екстракцију једињења од интереса. Ова неселективна метода користи „штетне“ раствараче попут етил ацетата, хексана, изооктана, толуена, дихлорметана, итд. У циљу смањења великих утрошака органских растварача развијене су савременије методе екстракције. У већини случајева након течно-течне екстракције неопходно је пречишћавање екстракта.<sup>60</sup> И поред наведених недостатака овај тип екстракције се и даље често примењује као метода припреме узорака животне средине.<sup>61</sup>

### 2.5.2. Екстракција на чврстој фази

Екстракција на чврстој фази спада у методе припреме које се најчешће примењују у екстракцији једињења од интереса из матрикса животне средине. Овај тип екстракције први пут је примењен 80. године прошлог века, да је током дуге историје примене и унапређивања постао један од најпогоднијих метода припреме за изолацију и пречишћавање једињења од интереса из матрикса животне средине. Предности које карактеришу ову методу су једноставност, флексибилност, висока селективност, брзина, могућност аутоматизације и употребе различитих типова сорбената, итд.<sup>62</sup> Последња карактеристика свакако је и најважнија. Примена SPE најчешће се остварује употребом балансираних хидрофобних-хидрофилних полимерних сорбената (енгл. reversed-phase hydrophobic/hydrophilic balanced (HLB) polymeric sorbents) и модификоване силике (алкилована силика). HLB сорбенти најчешће су употребљивани типови сорбената при анализи загађујућих једињења у матриксама животне средине првенствено због добре ефикасности екстракције, стабилности у широком опсегу рН вредности, способности да вежу базна, кисела и неутрална органска једињења.<sup>63</sup>

Пред аналитичарима је много изазова у вези са припремом узорака за анализу микрополутаната. На пример, ефикасност екстракције зависи од физичко-хемијских особина испитиваних једињења; због малог афинитета према хидрофобним сорбентима (у случају да се тај тип сорбената користи) ефикасност екстракције поларних једињења током примене SPE може бити ниска, док се нека неполарна једињења могу јаче везати за сорбент и самим тим имати смањену десорпцију током корака елуирања.

Основни недостатак ове методе је, као код скоро свих аналитичких процедура припреме узорака, употреба значајне количине органских растварача (свакако мање него код течно-течне екстракције) и одлагање употребљених катрица.<sup>64</sup>

### 2.5.3. Сокслетова екстракција

Сокслетова екстракција дуги низ година представљала је стандардну аналитичку методу припреме за екстракцију различитих класа једињења из узорака у чврстом стању. Предност овог типа екстракције су висока ефикасност, јефтина опрема, једноставност

примене. Дуги низ година ова метода коришћена је за сертификацију референтног материјала.<sup>65</sup> Недостаци овог типа екстракције су велики утрошци растварача неопходни за екстракцију једињења од интереса, дуг временски период екстракције, непримењивост код термолабилних једињења. Велике количине употребљеног екстракционог растварача заостају након екстракције и корака концентрисања узорка што представља проблем за одлагање. Ова метода припреме захтева доста лабораторијског простора посебно уколико се припрема већи број узорака за анализу. Самим тим и утрошци електричне енергије (за загревање и одржавање задате температуре воденог купатила) и воде (за кондензовање пара растварача током екстракције) су већи.<sup>65</sup>

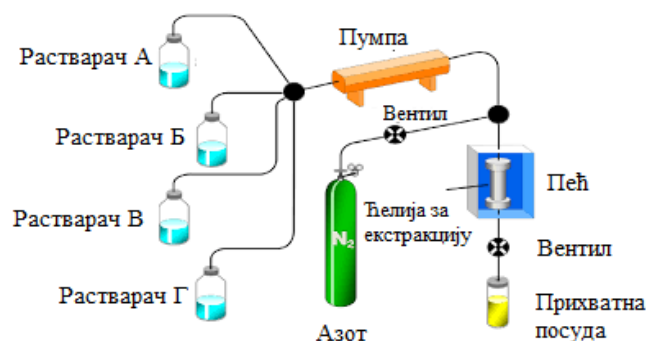
#### 2.5.4. Екстракција под повишеним притиском

Екстракција под повишеним притиском (слика 2) (често се назива и убрзана екстракција под повишеним притиском и температуром) примењује се уз употребу уобичајених растварача у припреми узорака животне средине. Приликом екстракције растварачи се налазе на температурама вишим од њихове тачке кључања на атмосферском притиску. Због рада на повишеном притиску, екстракциони растварачи су и даље у течном агрегатном стању али је њихова вискозност мања од вискозности коју имају на атмосферском притиску и собној температури. Повишена температура користи се с циљем поспешивања растворљивости једињења од интереса. Додатно, повишена температура смањује површински напон растварача. На овај начин повећава се ефикасност екстракције олакшаним уласком растварача у поре матрикса.<sup>58</sup>

Основна предност примене екстракције под повишеним притиском и температуром је смањење утрошака растварача за екстракцију и времена неопходног за појединачну анализу. Систем је аутоматизован, што омогућава смањење трошкова припреме. Током екстракције систем је херметички затворен чиме се смањује штетан утицај лакоиспарљивих растварача на здравље аналитичара. Број радова у којима је примењена ова метода припреме узорака последњих година је све већи.<sup>58</sup>

Главни недостатак ове методе припреме је неопходност пречишћавања екстракта након ASE екстракције. Поред тога инвестициона улагања у опрему већа су у поређењу са осталим методама. Повишене температуре екстракције могу условити распадање

термолабилних једињења. Проблем пречишћавања екстракта решава се употребом одговарајућих адсорбенса тзв. енгл. in-cell clean-up. На овај начин могућа је истовремена екстракција и пречишћавање екстракта. Цео поступак аутоматизован је и одвија се у екстракционој ћелији. Као адсорбенси користе се силика гел, алуминијум оксид, флорисил, итд.<sup>66</sup>



**Слика 2.** Поједностављена шема ASE екстрактора

Утицај матрикса<sup>9</sup> никако се не сме занемарити посебно код примене LC–MS/MS са електроспреј јонизационим извором (енгл. electrospray ionization, ESI). Иако ређе, матрикс ефекат се јавља и код гасно-хроматографске анализе са масеним анализатором.<sup>11</sup> Како матрикс ефекат потиче од присуства интерферирајућих једињења, оптимизацијом корака припреме узорка посебно корака пречишћавања екстракта може се значајно смањити утицаја матрикса. Оптимизацијом хроматографских услова, посебно избором растварача за мобилну фазу (код течне хроматографије) и градијентног односно температурног програма (код течне и гасне хроматографије, редом), добија се задовољавајуће смањење утицаја матрикса у циљу квалитативне и квантитативне анализе једињења од интереса.

Припрема узорка која се састоји из неколико сукцесивних аналитичких корака пречишћавања екстракта (вишестепена временски захтевна припрема узорка) није

<sup>9</sup> Под утицајем матрикса подразумева се слабљење (неретко и појачавање) сигнала анализата због присуства интерферирајућих једињења у екстракту узорка у поређењу са интензитетом сигнала када се анализат налази у растварачу одговарајуће чистоће у истој концентрацији. Наиме, долази до конкуренције између једињења од интереса и интерферирајућих једињења што се манифестује као слабљење (неретко појачавање) интензитета сигнала датог анализата.



погодна код мулти-аналитних метода. Основни циљ у развоју мулти-аналитних метода је екстракција већег броја једињења различитих физичко-хемијских особина која често припадају различитим класама. Вишестепена, временски захтевна, припрема узорка негативно би утицала на ефикасност екстракције једињења што би водило ка непримењивости дате методе за мулти-компонентне анализе. Из тог разлога прибегава се мање захтевним методама припреме узорка и решавању проблема утицаја матрикса кроз примену унутрашњих (интерних) стандарда,<sup>10</sup> припрему калибрационих раствора у екстракту реалног узорка у којем је претходно доказано одсуство анализата од интереса (енгл. matrix-matched calibration) или кад то није случај (не постоји реалан узорак у коме нису присутна једињења од интереса) примењује се метода стандардног додатка<sup>11</sup> (енгл. method of standard addition).<sup>54</sup> Неретко се у припреми узорка, посебно код примене течне хроматографије, користи тзв. сирови екстракт енгл. crude extract analysis, где се одређена одвага узорка (обично до 5 g) екстрахује најчешће комбинацијом растварача (уз подешавање рН вредности). Након тога узорак се ињектира директно у LC-MS/MS.<sup>67</sup> Недостатак овакве припреме узорка је „прљање“ инструмената компонентама матрикса присутним у екстракту узорка и неопходност чешћег сервисирања опреме. Овакав тип анализе често се назива и енгл. Dilute and Shoot (разблажи и анализирај). Примена „разблажи и анализирај“ технике у GC-MS анализи немогућа је, јер се код GC-MS инструменталне технике користи тзв. „тврда“ јонизација и самим тим би сигнал једињења од интереса био „скривен“ великим бројем јона других интерферирајућих једињења који би настајали применом интензивне јонизације (енгл. electron impact, EI).

---

<sup>10</sup> Унутрашњи (интерни) стандарди представљају једињењења за која је анализом потврђено да се не налазе у испитиваном узорку. Ова једињења по правилу би требала да буду што сличнијих физичко-хемијских особина као и испитивани анализи. Из тог разлога се најчешће као унутрашњи стандарди користе деутерисана једињења. Цена оваквих једињења (набављених као стандарди високе чистоће) је велика. Из тог разлога се уобичајено у вишекомпонентним анализама један деутерисани стандард користи као унутрашњи стандард за одређену класу једињења.

<sup>11</sup> Метода стандардног додатка подразумева припремање серије калибрационих раствора на начин да се у сваки од калибрационих раствора дода, на почетку његове припреме, иста запремина екстракта узорка ( $V_x$ ). У следећем кораку се у калибрационе растворе (сем у први) одмерава различита запремина стандардног раствора испитиваног анализата познате концентрације ( $C_s$ ). Концентрацију радног раствора ( $C_s$ ) и запремине које треба пренети приликом припреме калибрационих раствора одређују се на начин да се одмеравањем различитих запремина радног раствора ( $C_s$ ) концентрација анализата од интереса повећа за 50%, 100% и 150% од концентрације анализата од интереса у почетној запремини екстракта узорка ( $V_x$ ). На крају се укупне запремине калибрационих раствора своде на исту запремину одмеравањем различитих запремина растварача високе чистоће. Одређивање непознате концентрације ( $C_x$ ) своди се на примени једначине:  $C_x = (b/m) \times (C_s/V_x)$ , где  $b$  и  $m$  представљају одсечак и нагиб калибрационе криве зависности сигнала детектора од концентрације једињења од интереса, редом.

## 2.6. Гасно хроматографска метода за аутоматску идентификацију и квантификацију микрополутаната

Група истраживача са Универзитета у Китајџу, Јапан, пре тачно петнаест година (2005. године) развила је вишекомпонентну методу припреме узорка и инструменталне анализе на бази хроматографско-масено спектрометријског система ради одређивања садржаја неколико стотина микрополутаната у води и седименту. Метода је успешно примењена у анализи садржаја микрополутаната у површинским (рекама и језерима) и подземним водама и седименту<sup>34,68-70</sup> и представља значајан допринос за развој вишекомпонентних анализа у последњој деценији.<sup>20,23,71</sup> Вишекомпонентне методе омогућавају праћења великог броја једињења применом једног аналитичког поступка, што доводи до смањења времена и трошкова анализа. Истовремена анализа загађујућих једињења различитих физичко-хемијских особина често захтева компромис при избору крајњих експерименталних услова (методе припреме и инструменталних параметара) што за последицу има непостизање оптималних валидационих параметра за поједина загађујућа једињења.<sup>20</sup>

Метода развијена од стране групе којом руководи проф. Kadokami је по први пут примењена у региону Европе у оквиру ове дисертације, чиме је добијена основа за поређење са резултатима оствареним у региону Далеког Истока и Азије.

У оквиру методе, поред уобичајених параметара који се односе на гаснохроматографско раздвајање као и радних услова масених анализатора, база података обухвата и информације везане за масене спектре сваког једињења, масе које се користе за квантификацију једињења, њихових ретенционих времена, калибрационих криви које служе за квантификацију детектованих једињења. Сви ови подаци користе се за идентификацију и квантификацију једињења. Услови рада гаснохроматографског система као и масених анализатора морају се одржавати константним у циљу ефикасне употребе AIQS-DB за идентификацију и квантификацију једињења од интереса. AIQS-DB нуди могућност допуне новим једињењима. Услов који једињење треба да задовољи јесте да буде погодан за гаснохроматографску анализу применом масених анализатора (сингл или триплкврупла). Ова метода се може ефикасно применити у оквиру постављених

гаснохроматографских услова и на инструментима различитих произвођача што говори о **широкој потенцијалној примењивости развијене методе**. Додатно, саставни део методе је и протокол (контрола квалитета резултата) који омогућава валидну примену методе током поступка анализе реалних узорака из животне средине.

Ефикасност GC-MS методе проверена је током поступка валидације и проверава се сваким поновним коришћењем, коришћењем контролног стандарда који представља смесу једињења чијом се анализом добијају информације о тренутном стању (пре свега осетљивости) инструмента као и могућим нежељеним или неочекиваним променама у раду инструмента. AIQS-DB креирана је коришћењем енгл. „Microsoft Access“ уз додатна два програма:

- Software A, трговачко име енгл. Compound Composer – database registration phase, коришћен за пренос података о ретенционим временима, масеним спектрима и калибрационим кривама из инструмента у базу података;
- Software B, трговачко име енгл. Compound Composer – method creation phase, који служи за креирање калибрационих криви на основу података добијених GC-MS анализом.

Након креирања AIQS-DB анализиран је контролни узорак који представља раствор једињења како би се провериле карактеристике инструмента и задовољили постављени (интерни) циљеви прихватљивости методе. У оквиру базе налазе се информације за укупно 940 једињења<sup>34,68-70</sup> и то за:

- Једињења која у својој структури имају само атоме угљеника и водоника (n-алкани, РАН);
- Једињења која у својој структури имају само атоме угљеника, водоника и хлора (PCB, OCP);
- Једињења која у својој структури имају само атоме угљеника, водоника и кисеоника (феноли, итд.);
- Једињења која у својој структури поред угљеника, водоника и кисеоника имају и атом азота (ароматични амини, нитро једињења, итд.);
- Једињења која у својој структури имају атоме сумпора или фосфора;

- Фармацеутски активна једињења и једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију и личну хигијену;
- Пестициди као што су инсектициди, хербициди, фунгициди, итд.

Избор једињења је извршена како би се што већи број једињења која су регулисана или од стране јапанског Министарства за заштиту животне средине или од стране регулаторних тела USA уврсти у развијену методу.

Време задржавања једињења у хроматографској колони, односно време потребно да једињења од момента ињектирања у гаснохроматографски систем стигне до детектора представља ретенционо време једињења и оно је карактеристично за свако једињење. У оквиру базе за аутоматску идентификацију и квантификацију једињења, ретенциона времена једињења претпостављају се коришћењем смесе једињења *n*-алкана (*n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> до *n*-C<sub>33</sub>H<sub>68</sub>). Претходно наведено потврђује да се предложена метода може успешно користити за идентификацију и квантификацију једињења од интереса под условом да се инструментални услови одржавају константним са оним који су важили приликом постављања методе. На ретенционо време једињења између осталог утиче и тип растварача у којем су једињења од интереса растворена у крајњем екстракту. Наиме, метода је развијена уз коришћење хексана као крајњег растварача. Додатно, на ретенционо време једињења утиче и тип матрикса који се анализира. Све ово недвосмислено показује да анализа великог броја једињења захтева обученост кадрова уз поштовање добре лабораторијске праксе.<sup>34</sup>

Границе детекције односно границе квантификације методе спадају у најважније параметре сваке инструменталне анализе. У оквиру **методе инструменталне анализе коришћене за анализу једињења од интереса у узорцима површинских вода**, границе детекције одређене су на основу серије калибрационих стандарда припремљених у опсегу од 0,01 до 10 µg/ml и одмерене масе узорка (1 l). Када је реч о границама детекције израженим у µg/l (као најчешће коришћеној јединици за приказ концентрација токсичних супстанци у животној средини), границе детекције за сваку од примењених техника инструменталне анализе дати су у табели 4.

Границе детекције су у складу са очекиваним садржајима испитиваних једињења; тако на пример пестициди се у узорцима из животне средине најчешће квантификују у концентрацијама већим од 0,1 µg/l.<sup>72</sup>

Границе детекције при анализи једињења од интереса у седименту израчунате су као однос масе једињења и масе седимента (10 g) коришћеног за анализу (изражено на суву масу, енгл. dry weight, dw). Када се узме у обзир да је узорак концентрисан на запремину од 0,5 mL и да је за **анализу седимента** одмерено 10 g узорка, граница детекције од 0,0005 mg/kg одређена је за 64% једињења која се налазе у бази.<sup>34</sup> У случају анализе узорка на GC-MS инструменту (TIM<sup>12</sup> мод анализе), за 83% једињења из базе вредност границе детекције биле су мање од 2 µg/kg. Вредности граница детекције за једињења анализирана на GC-MS/MS инструменту (SIM<sup>13</sup> и SRM<sup>14</sup> мод) биле су мање од 0,2 µg/kg dw и 0,02 µg/kg, редом.<sup>73</sup>

**Табела 4.** Границе детекције микрополутаната у површинским водама и седименту<sup>8,32</sup>

| Инструмент                   | Мод анализе | Група једињења која је анализирана | Границе детекције |
|------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------------|
| <b>Површинске воде, µg/l</b> |             |                                    |                   |
| GC-MS                        | SIM         | ПАХ                                | 0,001             |
| GC-MS                        | SIM         | PCB                                | 0,0004 – 0,0016   |
| GC-MS                        | SIM         | ОCP                                | 0,002             |
| GC-MS                        | SIM         | стероли                            | 0,01 – 0,1        |
| GC-MS                        | TIM         | сви микрополутанти                 | 0,005 - 0,5       |
| GC-MS/MS                     | SRM         | PCB, ОCP                           | 0,0001 – 0,0004   |
| <b>Седимент, µg/kg</b>       |             |                                    |                   |
| GC-MS                        | SIM         | PCB, ОCP, ПАХ, стероли             | < 0,2             |
| GC-MS                        | TIM         | сви микрополутанти                 | < 2               |
| GC-MS/MS                     | SRM         | PCB, ОCP                           | < 0,02            |

<sup>12</sup> TIM (енгл. total ion monitoring) представља мод за праћење свих јона насталих у јонском извору GC-MS.

<sup>13</sup> SIM (енгл. selected ion monitoring) представља мод за праћење фрагмената насталих у јонском извору GC-MS. Поред основног јона врши се праћење до три фрагмената највећег интензитета који се користе за потврду једињења.

<sup>14</sup> SRM (енгл. selected reaction monitoring) представља мод за праћење изабраних фрагмената (најчешће три) добијених „депањем“ основних јона молекула услед судара са колизионим гасом (аргоном) у колизионој ћелији GC-MS/MS.

Овако ниске вредности граница детекције адекватне су за анализу једињења у матриксама животне средине. Потврда наведеног је успешна примена методе на матриксама воде (површинске, подземне, вода која се испушта у водене реципијенте након пречишћавања), седимента, земљишта остварена у оквиру групе која је развила наведену методу.<sup>33,68–70</sup>

Ефикасност методе екстракције једињења од интереса у води проверена је анализом 98 од укупно 940 једињења регистрованих у AIQS-DB. Избор једињења за одређивање ефикасности методе спроведен је узимајући у обзир физичко-хемијске особине као што су коефицијент расподеле октанол-вода, растворљивост једињења у води, тачка кључања, присуство одређених функционалних група, итд. Избор једињења извршен је да би биле заступљене све класе једињења које се налазе у оквиру базе AIQS-DB. Једињења коришћена за процену ефикасности методе додавана су („спајкована“) у воду високе чистоће као и у реалан узорак (речна вода) у нивоу од 1 µg/l. Обогаћени узорци анализирани су према методи припреме узорака коришћене за реалне узорке. Такође, током свакодневне анализе реалних узорака, рађена је и анализа слепе пробе и концентрације једињења одређене у реалним узорцима су умањене за измерене концентрације једињења у слепој проби.<sup>72</sup>

За већину једињења са Kow већом од јединичне вредности ефикасност екстракције (било да се ради о обогаћеном узорку воде виске чистоће или реалном узорку) била је већа од 70%. Што се тиче хидрофилних једињења (Kow <1), ефикасност екстракције била је мања од 70%. Такође, нека једињења показала су ниску ефикасност екстракције (феноли и амини) иако је њихова вредност за Kow била већа од 1.<sup>72</sup>

Провера ефикасности екстракције једињења из седимента извршена је на 112 једињења изабраних из базе AIQS-DB. Десет грама влажног седимента обогаћено је са 1 µg одабраних једињења и након тога узорак је припреман по предложеној процедури припреме узорка која ће детаљно бити описана касније у секцији 4.3. Материјали и методе. Резултати провере ефикасности екстракције за 112 тест једињења приказани су у раду Kadokami и сар. (2012).<sup>74</sup> У истраживању Kadokami и сар. (2012)<sup>74</sup> између осталог су назначене и фракције (припрема узорака седимента укључивала је фракционисање у

кораку пречишћавања екстракта због значајног утицаја матрикса) у којима су се тест једињења појавила. Ефикасност екстракције за 80% тест једињења била је у опсегу од 60 до 120%. Једињења код којих је  $K_{ow}$  већа од 1 показала су ефикасност екстракције већу од 60%. Додатно, нека једињења са  $K_{ow} > 1$  нису екстрахована са задовољавајућом ефикасношћу (нпр. једињења која дисосују у води, пентахлорфенол). Такође, једињења са ниском вредношћу  $K_{ow}$ , а која у својој структури поседују поларне функционалне групе (нпр. 1,4-бензендиол) такође су показала ниску ефикасност екстракције.

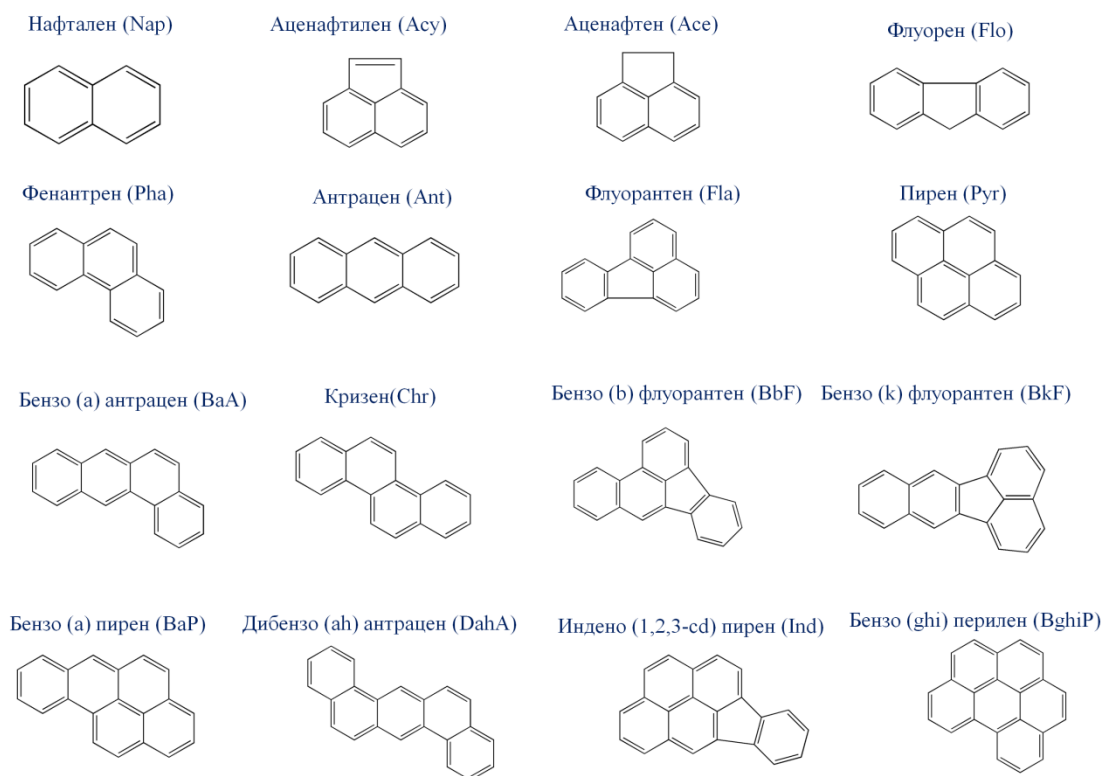
Поузданост развијене методе екстракције једињења од интереса из седимента проверена је анализом сертифициваног референтног материјала (енгл. SRM, NIST 1941b, Organics in Marine Sediment; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA). Концентрације 33 једињења од укупно 55 колико их је било присутно у сертифициваном референтном материјалу биле су у опсегу од  $\pm 30\%$  у односу на сертифициване вредности.<sup>72</sup>

## 2.7. Класе загађујућих једињења

### 2.7.1. Полициклични ароматични угљоводоници

Полициклични ароматични угљоводоници су органска једињења у чијој се хемијској структури налази различит број кондензованих бензенских прстенова (слика 3). Ова једињења широко су распрострањена у угљу, сировој нафти као и у њеним дериватима. Такође настају и процесима непотпуног сагоревања фосилних горива и других органских једињења. Значајна количина ПАХ настаје „природним процесима“ услед шумских пожара.<sup>75</sup> Сматра се да су ПАХ једни од најраспрострањенијих органских загађујућих једињења због своје постојаности и количина у којима „настају“.<sup>76</sup> Најчешће се јављају у смеси у узорцима животне средине, а не као појединачна једињења. Иако је до сада идентификовано на стотине ПАХ, међу њима и алкил и остали супституисани ПАХ, 16 ПАХ су од највећег значаја када се оцењује квалитет животне средине према US EPA. Наиме, претходно споменути ПАХ сврстани су у приоритетна загађујућа једињења од стране US EPA. Шеснаест US EPA ПАХ укључују нафтален (Nap), аценафтилен (Acu), аценафтен (Ace), флуорен (Flo), фенантрен (Pha), антрацен (Ant), флуорантен (Fla), пирен

(Pyr), бензо(а)антрацен (BaA), кризен (Chr), бензо(б)флуорантен (BbF), бензо(к)флуорантен (BkF), бензо(а)пирен (BaP), дибензо(а,һ)антрацен (DahA), индено(1,2,3-сd)пирен (Ind) и бензо(ghi)перилен (BghiP). На основу њихове добро познате токсичности које се испољавају као проузроковачи канцера, мутација, дефеката код новорођанчади, итд., РАН представљају загађујућа једињења од посебног интереса приликом праћења стања животне средине.



**Слика 3.** Структурне формуле 16 US EPA полициклических ароматичних угљоводоника<sup>75</sup>

Поред РАН дефинисаних од стране US EPA који се прате у земљишту, седименту, води, итд., у оквиру европских регулатива које се односе на анализу хране дефинисан је исти број РАН од значаја за очување људског здравља. За разлику од US EPA РАН у чијим се структурама налазе РАН са 2 до 6 кондензованих бензенових прстенова, EU РАН састоје се из 4 до 6 кондензованих бензенових прстенова. Наиме, 2002. године од стране



научног комитета за храну Европске комисије (енгл. European Commission's Scientific Committee on Food, SCF) процењена је штетност 33 ПАХ, од којих је издвојено осам ПАХ који се истовремено налазе и на листи US EPA (Chr, B(a)A, B(k)F, B(b)F, B(a)P, B(ghi)P, I(1,2,3-cd)P и D(a,h)A). Додатно, идентификовано је седам „нових“ ПАХ (циклопента[cd]пирен, 5-метилкризен, бензо(j)флуорантен, дибензо(a,e)пирен, дибензо(a,h)пирен, дибензо(a,l)пирен, дибензо(a,i)пирен) од посебног интереса за очување људског здравља што чини укупно 15 ПАХ. Шеснаесто једињење, бензо(c)флуорен идентификовано је 2005. године од стране SCF и Светске здравствене организације (енгл. Joint FAO/WHO Experts Committee on Food Additives (JECFA)).<sup>16,77</sup> На основу наведеног направљена је листа од 15 +1 EU приоритетних ПАХ (EU ПАХ). Задатак који је постављен пред земље чланице EU јесте праћење EU ПАХ у намирницама у циљу омогућавања дугорочне процене изложености људи (тзв. „long-term“) као и процене оправданости употребе ВаР као представника ПАХ за сагледавање хемијске безбедности намирница. Из тог разлога, Европска регулатива донета је 2008. године са циљем да хармонизује максимално дозвољене концентрације ВаР у одређеним намирницама и да подстакне земље чланице Европске уније да врше мерења EU ПАХ.<sup>78</sup>

Према пореклу ПАХ деле се на пирогене и петрогене. **Пирогени ПАХ** настају процесима непотпуног сагоревања органске материје на високим температурама током природних и индустријских процеса. Током поступка пиролизе органска једињења сложене структуре разлажу се на молекуле једноставније структуре који су по својој хемијској природи нестабилни (слободни радикали) и у даљим реакцијама могу да образују (током процеса пиросинтезе) стабилне облике ПАХ. Поред ПАХ током ових процеса настаје и чађ.<sup>75,76</sup> Количине и релативни односи појединачних ПАХ који настају зависе од услова при којима се процес сагоревања изводи, првенствено температуре (од 200 °C до преко 2000 °C), присуства кисеоника и типа материјала који сагорева (дрво, угаљ, итд.).<sup>75</sup>

**Петрогени РАН** настају из органске материје знатно споријом брзином у поређењу са пирогеним РАН процесом диогенезе<sup>15</sup>. Разградњом и термалним сазревањем (енгл. thermal maturation) фосилних горива, током времена, најчешће при условима високог притиска и на температурама (око 150 °C) нижим од температура при којима се обично одвијају пиролитички процеси, настају петрогени РАН.<sup>75</sup>

Судбину РАН у животној средини (акумулација и транспорт) значајно одређује молекулска маса сваког појединачног једињења, односно физичко-хемијске особине РАН. РАН са два и три ароматична прстена сврставају се у групу РАН ниских молекулских маса (енгл. low molecular weight, LMW). У ову групу спадају Nap, Acy, Ace, Flo, Pha и Ant. Када је реч о РАН у чију структуру улазе групе ових једињења са четири до шест ароматичних прстенова, у литератури се налази на две поделе. По првој РАН у чијој структури су четири ароматична прстена називају се РАН средњих молекулских маса (енгл. medium molecular weight, MMW) и то су Fla, Pyr, BaA и Chr). РАН са пет и шест ароматичних прстенова називају се РАН високих молекулских маса (енгл. high molecular weight, HMW) као што су BbF, BkF, BaP, DahA, Ind и BghiP. Такође, литература указује да се РАН сврставају у само две групе, LMW и HMW, при чему РАН са четири ароматична прстена улазе у састав РАН високих молекулских маса.<sup>76</sup>

При стандардним условима температуре и притиска ( $p = 101325$ ,  $T = 298$  K), РАН се налазе у чврстом стању. Са повећањем молекулске масе расте и тачка топљења и кључања РАН. Растворљивост у води и напон паре нагло опадају са повећањем молекулске масе, али су и даље у распонима који су карактеристични за полуиспарљива органска једињења. На основу вредности коефицијента расподеле октанол-вода који се креће у опсегу од 5,19 до 11,50, произилази да су РАН веома хидрофобна једињења и да њихова хидрофобност расте са порастом молекулске масе.<sup>76</sup>

Због својих физичко-хемијских особина РАН спадају у веома постојана (отпорна на деградацију) органска загађујућа једињења. У парној фази ваздуха, воденој фази и води која доспева на површину Земље преципитацијом (кишницом) присутни су првенствено

---

<sup>15</sup> Диогенеза представља процесе у Земљиној кори који прате физичке и хемијске промене материје (сидимента) током дужег временског периода условљени променама притиска и температуре што за резултат има настајање седиментних стена а у каснијој фази и керогена и битумена.

LMW PAH. С друге стране, на честицама из ваздуха, земљишту и седименту заступљени су HMW PAH. Расподела PAH између атмосфере и Земљине површине највише зависи од амбијенталне температуре. Током летњег периода концентрације PAH у атмосфери веће су од концентрација PAH на/у матриксама животне средине. Овакаву расподелу могу да наруше индустријска постројења и постројења за производњу топлотне енергије (топлане) које врше емисију у којој доминирају HMW PAH.<sup>75,76</sup>

Транспорт PAH, далеко од места њихове емисије у животну средину, остварује се преко ваздуха при чему се PAH у ваздуху налазе или у гасној фази или адсорбовани на честицама. Преципитација из ваздуха остварује се мокром или влажном депозицијом, процесима који укључују равнотеже ваздух – вода или ваздух – биљке.<sup>76</sup> Додатно, PAH доспевају у водене реципијенте преко преципитације (падавина, енгл. storm water), акцидентним испуштањем нафте и нафтних деривата у површинеке воде, итд. Као последица наведеног, долази до везивања PAH за честичну материју и таложења на седимент. Због тенденције ка растварању у липоидним супстанцама (енгл. lipoidal substances), PAH теже концентрисању у седименту и земљишту.<sup>16</sup>

Деградација PAH у површинским водама дешава се као последица фотооксидације, хемијске оксидације и микробиолошке активности. Неколико фактора има значајну улогу у брзини одвијања ових процеса као што су температура, доступност кисеоника, типова микробиолошке популације присутне на датом локалитету, итд. Време полуживота PAH у чистој води са довољно аерисаности може да буде и краће од једног часа, док PAH адсорбовани на седименту показују значајно дужи (у недељама и годинама) период полураспада. За разлику од вода, биодоступност PAH значајно опада када се посматра матрикс земљишта.<sup>76</sup>

PAH се акумулирају у терестријалним и воденим биљкама, рибама, бескичмењацима и поред чињенице да их многе животиње могу разградити метаболичким процесима и елиминисати из свог организма. На пример, биоконцентрациони фактор<sup>16</sup> PAH у рибама често превазилази 105 што узрокује нежељене

---

<sup>16</sup> Биоконцентрациони фактор (енгл. bioconcentration factor) представља однос акумулиране супстанце у биолошком ткиву и количине супстанце у матриксу који се испитује (вода, седимент и др.)

последнице и то морфолошке, физиолошке, аномалије у развоју, итд. Поред тога, способност РАН да узрокују канцер од највећег је значаја и самим тим интересовање за ову врсту загађујућих једињења је велико.

Као што је раније наведено пирогени РАН настали процесима непотпуног сагоревања горива (нафте, угља, дрвета, биомасе, итд.) представљају значајне изворе РАН у животној средини. Најчешћи антропогени извори РАН су мотори са унутрашњим сагоревањем (дизел и бензин мотори), ложионе, пећи на дрва, процеси инсинерације отпада, термоелектране, индустријски процеси производње кокса. Додатно, спаљивање летине у руралним областима доприноси емисији РАН.<sup>16,75,76</sup>

Шумски пожари и ерупције вулкана представљају природне процесе емисије РАН у животну средину. Количинске емисије из природних процеса велике су, међутим, ерупције вулкана ретке су па самим тим и количине емитованих РАН у поређењу са антропогеним изворима. Са друге стране учесталост шумских пожара знатно је већа.

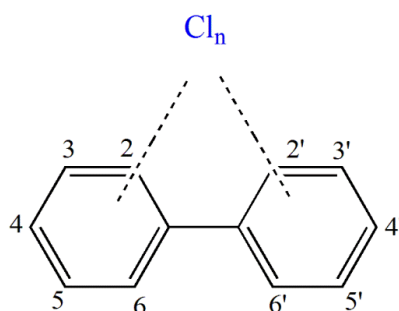
Карактеризација извора РАН у животну средину није једноставан задатак. Однос појединачних РАН у укупној количини емитованих РАН варира чак и у оквиру постројења истих намена на различитим локалитетима па чак и у оквиру истог постројења током времена као последица сложености процеса и промене у квалитету горива које се користи у датом производном процесу. Међутим, РАН и њихови релативни односи често су специфични за сваки производни процес и могу се искористити за процену порекла РАН у животној средини односно предвиђање извора загађења.

### **2.7.2. Полихлоровани бифенили**

Полихлоровани бифенили (енгл. polychlorinated biphenyls, PCBs) представљају класу синтетских органских једињења коришћених као течне компоненте (диелектрични флуиди) у трансформаторима и кондензаторима, хидрауличним системима, вакуум пумпама, као једињења додавана пластици у циљу постизања бољих карактеристика пластике, адитива за смоле и гуме, хидрауличка уља и лубрикантима, итд. Начин додељивања имена РСВ своди се на број и позицију атома хлора у бифенилној структури РСВ ( $C_{12}H_{10-n}Cl_n$ ).<sup>65</sup> Постоји десет могућих хомологних група и укупно 209 могућих

конгенера (слика 4). Токсичност РСВ као и распрострањеност у животној средини праћена је још крајем 60. година прошлог века. То је довело до препорука научне заједнице за добровољан престанак производње (1977. године) да би након нешто више од деценије Сједињене Америчке Државе (САД) кроз законодавни оквир увеле забрану производње и промета (1979. године) ових једињења. Процењује се да је укупно произведено од 1,5 до 2 милиона тона РСВs.<sup>65,79</sup>

Због стабилне хемијске структуре, односно постојаности и способности биоакумулације, РСВ и даље представљају опасност по имуни, нервни, репродуктивни и ендокрини систем заједно са доказаним канцерогеним потенцијалом. РСВ утичу на водени свет а уједно и на људе највише преко конзумирања хране загађене овом групом једињења. Остали путеви доспевања РСВ у људски организам укључују инхалацију (удисање адсорбованих РСВ на веома финим честицама или у парној фази) и путем коже.<sup>65</sup>



**Слика 4.** Структурна формула полихлорованих бифенила<sup>65</sup>

Синтеза полихлорованих бифенила своди се на адицију хлора на бифенил у присуству катализатора. Број хлорових атома (степен zasiћења) расте са дужином хемијске реакције и реакционим условима, при чему настаје смеша РСВ конгенера у којој доминира око 130 најчешћих РСВ конгенера. Смеса од пет формулација РСВ широко се производила у САД под комерцијаним називом Агослог са додатком од четири цифре (1016, 1242 1248, 1254 и 1260). Прве две цифре представљају максималан број атома хлора супституисаних у структури бифенила док последње две цифре представљају процентуални удео хлора у укупној маси.<sup>76</sup> Формулације РСВ производиле су се дужи временски период у различитим деловима света, највише у САД и Европи, под различитим

називима (Aroclor (Француска), Therminol (Немачка), Fencol (Италија), Kanegafuchi (Јапан), Askarel (Велика Британија), Solvol (СССР), Asbestol (САД)).<sup>65</sup>

Особине РСВ у животној средини зависе од степена хлорисаности бифенилног молекула односно типа комерцијално доступне смесе. Растворљивост, напон паре, запаљивост и реактивност имају тенденцију опадања са порастом удела хлора у укупној маси. Међутим, особине могу да варирају у оквиру хомологних група (нпр. напон паре) посебно када су атоми хлора супституисани у орто позицију. Иако је већина РСВ у чврстом стању на стандардној температури и притиску, њихове смесе обично су уљасто течне или имају изглед смоле. Карактеристике као што су мала растворљивост у води, отпорност на оксидацију и хидролизу, мала електрична проводљивост допринеле су њиховој широкој примени у различитим индустријским апликацијама као и њиховој акумулацији у матриксама животне средине.<sup>65,80</sup>

РСВ у животној средини нису присутни у истоветном односу као и у употребљиваној формулацији. Разлог лежи у чињеницама да су биогени и абиогени процеси различито утицали на појединачне конгенере РСВ у датој смеси од момента њиховог доспевања у животну средину до њихове квантификације. Као и РАН, РСВ расподељују се између гасне и чврсте фазе и циркулишу између ваздуха, воде, седимента и земљишта. Испаравањем, РСВ доспевају у атмосферу, након чега поново могу, поступком депозиције, dospети у земљиште или у површинске воде. На овај начин омогућен је њихов транспорт на веће удаљености од места емисије. На нижим температурама долази до адсорпције РСВ на честице присутне у ваздуху. Теже честице на које се адсорбују РСВ таложе се на земљиште и тиме РСВ доспевају у различите делове животне средине. Снагом ветра честице се могу транспортовати на удаљене локалитете. Такође, адсорпција РСВ се дешава на честичној материји присутној у води. Таложењем честичне материје на дно река, језера и мора долази до акумулације загађујућих једињења на дужи временски период. Током времена РСВ могу бити „отпуштени“ из седимента и акумулирани у живим организмима у концентрацијама неколико редова величина већих од концентрација присутних у води. Биодеградација РСВ у узорцима животне средине остварује се кроз активност ензима диоксигеназе или у анаеробним условима (редукционо дехалогеновање и поступцима фотолизе). Атмосферска деградација РСВ остварује се реакцијама са

хидроксил радикалима. Ове реакције дешавају се најчешће са конгенерима РСВ са мањим степеном супституције атомима хлора. Међитим, сви набројани процеси не доприносе значајном смањењу укупних концентрација РСВ.<sup>76,80</sup>

Тренутни извори РСВ повезани су са употребом смеса РСВ у прошлости и самим тим карактеризација извора сложен је процес. РСВ током своје примене били су употребљавани:<sup>65</sup>:

- у затвореним деловима трансформатора и кондензатора;
- у делимично затвореним системима нпр. малим кондензаторима у флуоресцентном осветљењу, клима уређајима, пумпама, вентилаторима, и осталим електричним уређајима, као и у хидрауличним уљима и лубрикантима;
- у „отвореним“ апликацијама као на пример пластификатори, формулације отпорне на горење, у бојама, пластици, мастилу, папиру за штампање, итд.

Ови апарати одлагани су на уређене и неуређене депоније при чему је често долазило до неконтролисаних пожара и емисија из апарата услед цурења. Емисије РСВ најчешће су неконтролисане пошто се значајна количина емитује у атмосферу, док је количина ускладиштених уређаја који садрже РСВ велика непознаница. Депоновани материјал неретко се чува у складишним просторима који се налазе у урбаним срединама.

Токсичност РСВ повезана је са присуством планарних конгенера у хемијским структурама појединих конгенера РСВ. По токсичности ови РСВ су слични диоксинима па се тако и називају енгл. dioksin-like РСВ. Токсичност „dioksin-like“ РСВ изражава се у односу на токсичност 2,3,7,8-тетрахлородибензо-р-диоксина (енгл. tetrachlorodibenzo-p-dioxin, TCDD) као најтоксичнијег халогеног ароматичног угљоводоника. Токсичност конгенера РСВ изражава се фактором еквивалентне токсичности (енгл- toxic equivalency factor, TEF).<sup>16,65</sup>

### 2.7.3. Фармацеутски активна једињења

Третмани многих обољења код људи и животиња заснивају се на употреби фармацеутски активних једињења<sup>17</sup> (енгл. pharmaceutically active compounds, PhACs). На тржишту тренутно је присутно више од 3000 PhAC која улазе у састав лекова. У исто време, загађење животне средине проузроковано појединим PhAC представља горући проблем са већ сада довољно прикупљених доказа о постојању ризика по животну средину посебно према антимикуробној резистенцији (енгл. antimicrobial resistance) и људском здрављу. PhAC у животну средину доспевају током производње, употребе и одлагања лекова са истеклим роком употребе.<sup>57</sup>

Чланом 8с Директиве 2008/105/ЕС<sup>44</sup> која је допуњена амандманом у оквиру Директиве 2013/39/EU<sup>30</sup> захтева се од Европске комисије да предложи стратегију за спречавање загађења вода са PhAC. У бројним студијама из различитих делова света, трагови неколико PhAC квантификовани су у површинској и подземној води, земљишту, седименту, животињским ткивима, итд.<sup>81,82,83,84,85,86</sup> Одређене врсте лекова за ублажавање болова, антимикуробни лекови, лекови за лечење депресије, лекови за контрацепцију, антипаразитици итд. (слика 5), често су квантификовани у узорцима животне средине. Трагови неких од наведених PhAC квантификовани су и у води за пиће.<sup>87</sup>

Употреба лекова од стране људи и третмани животиња представљају главни начин њиховог доспевања у животну средину. Од укупно унете количине активне супстанце која се налази у одређеном леку, у неизмењеној форми излучи се и до 90%. На тај начин активне компоненте из лекова доспевају у градске отпадне воде.

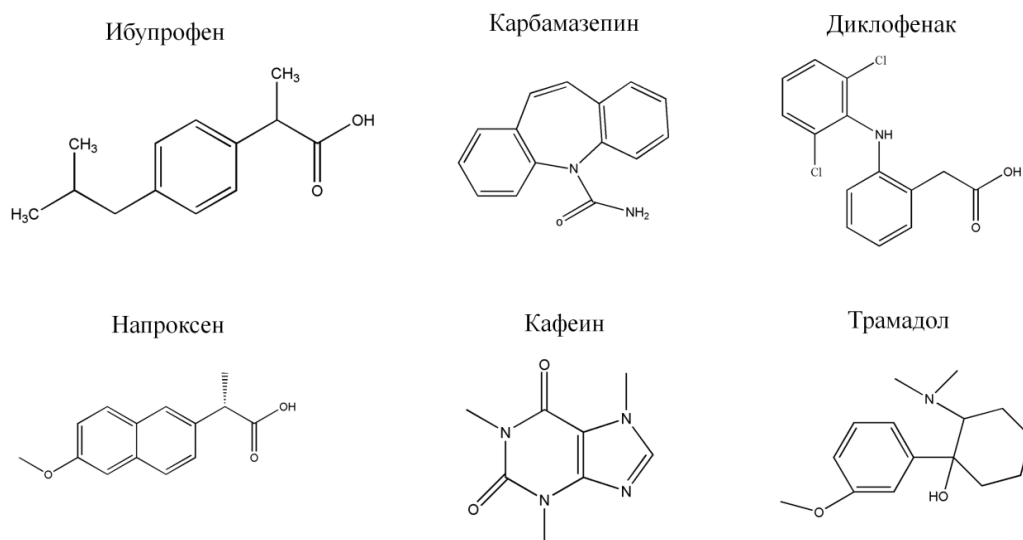
Постројења за обраду отпадних вода имају ограничену способност да уклоне одређене активне компоненте лекова из отпадних вода током поступка третмана истих. Процент уклањања зависи од типа и количина пристуних активних супстанци у отпадним токовима и од степена третмана (примарни, секундарни, терцијарни, итд.). У неким случајевима степен уклањања одређених активних супстанци прилично је висок али

---

<sup>17</sup> Фармацеутски активна једињења представљају медицинске производе који се користе у хуманој и медицинској ветерини. По питању животне средине и здравља људи најзначајније су активне супстанце медицинских производа као и њихови метаболити који понекад испољавају токсичнији ефекат него полазне активне супстанце.



никада стопроцентан, док за одређена PhAC степен уклањања из отпадних вода може бити врло низак.<sup>84</sup>



**Слика 5.** Структурне формуле најчешће измерених PhAC у узорцима животне средине

За разлику од PhAC, која најчешће доспевају у животну средину преко градских отпадних вода (процент доспевања преко неконтролисаног одлагања је значајно мањи), PhAC која се користе у ветерини могу да доспеју у животну средину и путем примене стајског ђубрива на пољопривредне површине. Наиме, бројне студије показале су<sup>87</sup> да је примена стајског ђубрива у пољопривредној производњи потенцијални извор контаминације и PhAC. Сумарно, PhAC доспевају у животну средину на следеће начине:

- Преко ефлуента из постројења за третман градских отпадних вода (у случају када се примењују поступци третмана градских отпадних вода) у којем су присутна PhAC излучена из организма, неретко и PhAC са истеклим роком употребе која нису одложена на прописан начин већ су „одложена“ у одводе судопера односно тоалета;
- Применом животињског стајског ђубрива у циљу поспешивања пољопривредне производње;
- Из пољопривредне производње, где се PhAC мешају са храном за животиње ради спречавања разних обољења и побољшања квалитета сточног фонда;
- Преко ефлуента из фабрика за производњу лекова (посебно у земљама у развоју);

- Употребом отпадног муља са постројења за третман отпадних вода било у пољопривредној производњи било одлагањем на депоније;
- Испашом стоке;
- Неадекватним одлагањем лекова са истеклим роком употребе.

Већина PhAC развијена како би имала ефикасно дејство у ниским концентрацијама с циљем да не изазову нежељене реакције код људи или животиња и да при томе буду довољно дуго присутна у телу с циљем постизања жељеног ефекта. PhAC су постојана када се нађу у животној средини и шире се кроз воду и земљиште или се акумулирају у биљкама, а неретко и у дивљим животињама. С друге стране, PhAC која су подложна деградацији могу и даље бити постојана у животној средини као последица њихове константне имисије. Било да су једињења постојана или се њихова постојаност одржава сталним уносом, постоји реалан ризик токсичности по животну средину због потенцијалног деловања на живи свет са истим механизмима деловања за која су PhACs и намењена.<sup>83,84,85,86</sup>

Тренутно не постоје докази да PhAC, присутна у животној средини, имају директан утицај на људско здравље. На основу обраде неколико научних истраживања Светска здравствена организација је 2017. године поднела извештај<sup>88</sup> који указује да је мало вероватно да PhAC у тренутним концентрацијама приступим у води за пиће представљају претњу по људско здравље. Међутим, у извештају се наглашава да се присуство PhAC у води за пиће не сме игнорисати и подсећа на ранији извештај који се бавио дугорочним ризиком који се може испољити услед присуства PhAC у води за пиће поготово на „осетљиви“ слој популације (децу и старије).

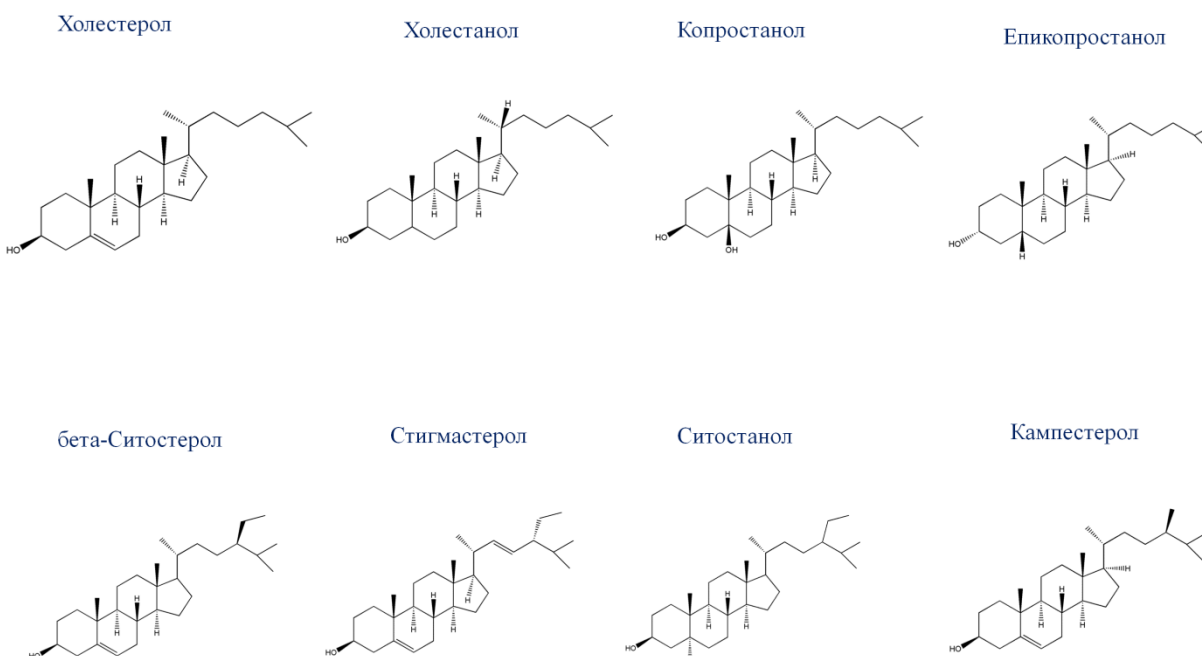
Неколико антимикробних лекова (ванкомицин, гентамицин, еритромицин, кларитромицин, и др.) за третман људи и животиња квантификовано је у узорцима животне средине (на пример површинској и подземној води). Њихово присуство у наведеним матриксама може довести до убрзања развоја, адаптације и ширења резистентних бактерија и гљивица. Овај проблем препознат је од стране шире научне заједнице која се бави овим истраживањима. Такође, овај проблем је уврштен у Акциони план усмерен против повећане опасности од антимикробне резистенције (енгл. antimicrobial resistance, AMR) од стране Европске комисије.<sup>84,89</sup>

На нивоу Европске уније, неколико пројеката финансирано је у циљу прикупљања података о распрострањености PhAC у животnoj средини. Један од проблема са којим се регулаторне институције сусрећу је да се сваке године на тржишту појављују нове формулације PhAC за које још увек нису спроведене адекватне процене утицаја на животну средину као део процеса ауторитизације. Додатно, у оквиру европске Директиве о водама, WFD, и каснијим Директивама, уведено је праћење недовољног броја PhAC. Такође, недовољан је и број мерних места за праћење PhAC јер често нису обухваћена она која представљају концентрисане изворе PhAC, на пример болнице. Још мањи је број података о присуству PhAC у земљишту као и о присуству антимикуробно резистентних микроорганизама и антимикуробно резистентних гена. Додатно, могући синергистички, односно, антагонистички ефекти, које могу да испоље PhAC својим истовременим присуством у одређеном матриксу као и остала загађујућа једињења (енгл. cocktail), није до краја разјашњен. За решавање оваквог проблема потребно је познавати концентрационе нивое у којима су присутна загађујућа једињења као и потенцијално штетане утицаје које могу да испоље по животну средину.

#### 2.7.4. Стероли

Стероли представљају једну од најзаступљенијих група стероидних једињења присутних у биљкама, животињама и човеку. Основна структура из које су изведени стероли представља холестеран. У структури холестерана C-3 атом супституисан је са хидроксилном групом и тиме је настао најпознатији и уједно најважнији стерол, холестерол. Према пореклу, стероли могу бити људског, односно, животињског и биљног порекла. Људски и животињски стероли настају као продукти њиховог метаболизма. Један од најраспрострањенијих стерола, холестерол, представља основну градивну јединицу ћелијских мембрана. Додатно, холестерол у људском организму представља полазну супстанцу у синтези полних хормона и жучних киселина. Поред холестерола, људско тело излучује и копростанол, екикопростанол, холестанол, копростанон, холестанон (слика 6). Наведени стероли представљају стероле који се доводе у везу са људским односно животињским метаболизмом.<sup>90</sup>

Са друге стране,  $\beta$ -ситостерол, стигмастерол, ситостанол, кампестерол (слика б) представљају стероле који су присутни у биљкама па су према свом пореклу и добили име биљни стероли (фитостероли). Биљни стероли имају позитивне ефекте на људско здравље. Издаја се њихова улога у смањењу ризика од обољења кардиоваскуларних болести. Из тог разлога интересовање за њих постаје све веће.



**Слика 6.** Структурне формуле људских/животињских и биљних стерола

Поред стерола, последњих година из угла праћења квалитета животне средине огромно интересовање исказано је за још једну класу стероидних једињења, стероидне hormone, тачније полне стероидне hormone. Естрогени полни hormone, естрон, естрадиол ( $17\alpha$ - и  $17\beta$ -изомери) и естриол најважнији су представници естрогених полних hormone. Они се, осим у људском организму, могу наћи и у разним биљкама (цвећу, врби, итд.). Естрогени полни hormone учествују у развоју женског репродуктивног система али имају улогу и у метаболизму протеина, шећера и масти као и у функционисању виталних органа у човековом организму.<sup>90</sup>

Поред природних естрогена, у употреби су и синтетички, при чему су два синтетичка естрогена најзаступљенија, 17 $\alpha$ -етинилестрадиол и местранол. 17 $\alpha$ -етинилестрадиол представља активну супстанцу многих пилула за контрацепцију. Такође, користи се за лечење хормонских поремећаја и за поспешивање раста домаћих животиња (Matić- Vujačić, и сар. 2016).<sup>90</sup>

Стероли и стероидни хормони могу изазвати значајан број функционалних поремећаја у људском и животињском организму. Постоје јасни докази да у воденој средини и неки биљни стероли показују ендокрине и метаболичке негативне активности.<sup>90</sup>

Стероидна једињења (стероли и стероидни хормони) осим из природних извора доспевају у животну средину и као резултат антропогених активности. Наиме, излучивањем из људског организма у градске отпадне воде доспева највише људских стероидних једињења, док са животињских фарми преко отпадних вода, стајских ђубрива и испашом у животну средину доспевају животињски стероли и стероидни хормони, како природни тако и вештачки. Како је заступљеност третмана отпадних вода у Србији на изразито ниском нивоу, стероидна једињења доспевају у површинске воде испуштањем нетретиране градске и индустријске отпадне воде. Додатно, спирањем са пољопривредних површина додатне количине стероидних једињења доспевају у површинске воде. Када је реч о биљним стеролима, они доспевају у животну средину најчешће спирањем са пољопривредних површина. Међутим, због њихове све веће употребе у исхрани, фитостероли доспевају у животну средину и преко градских отпадних вода. Даље се стероли и стероидни хормони шире кроз различите медијуме животне средине, нпр. до подземних вода, које се користе као изворишта воде за пиће.<sup>17</sup>

Кад се нађу у површинским водама, стероидна једињења показују тенденцију ка везивању за честичну материју и таложење у седименту. На тај начин речни седимент постаје резервоар за ова једињења.

У постројењима за третман отпадних вода само се делимично уклањају стероидна једињења. Најчешће примењиване изведбе постројења за третман отпадних вода, које се састоје из прелиминарног, примарног, секундарног и терцијарног третмана, уклањају различите количине стерола и стероидних хормона из отпадних вода. Бројне студије

показале су да се ефикасност уклањања стероидних једињења из градских отпадних вода повећава у смеру од прелиминарног ка терцијарном третману. Ефикасност уклањања зависи од.<sup>17,90</sup>

- Физичко-хемијских особина сваког појединачног стерола односно стероидног хормона;
- Изведби и технологија које се користе у третману отпадних вода;
- Типа микроорганизама који се користе у третману отпадних вода када се примењује микробиолошко пречишћавање.

С тим у вези, конвенционалним третманима отпадних вода не постиже се задовољавајући степен уклањања стероидних хормона. Истраживања су показала да се природни естрогени хормон естрон налази у значајном нивоу у ефлуенту постројења за обраду отпадних вода, док се синтетички хормон 17 $\beta$ - етинилестрадиол квантификује са ниском учесталашћу појављивања. Измерене концентрације 17 $\beta$ - етинилестрадиона су обично испод 10 ng/l. Нешто већа ефикасност уклањања постиже се за стероле применом конвенционалних третмана отпадних вода, пре свега секундарног и терцијарног.<sup>17,90</sup>

Савремене технологије у третманима градских отпадних вода (нпр. директна и реверсна осмоза),<sup>17,90</sup> дају значајно боље резултате. Инвестициона улагања и оперативни трошкови нових технологија представљају ограничавајући фактор за примену посебно у земљама у развоју.

#### ***2.7.4.1. Утврђивање извора фекалног загађења стеролима***

На квалитет површинских вода а самим тим и седимента утичу бројни тачкасти и расути извори загађења као што су испуштање нетретираних и третираних градских и индустријских отпадних вода, спирање са градских и пољопривредних земљишта, санитарних или дивљих депонија, итд. Загађење водних ресурса испуштањем отпадних вода представља проблем данашњице с којим се суочавају све земље, а посебно неразвијене и земље у развоју које најчешће не поседују адекватан систем управљања отпадним водама. Традиционално примењиване методе (анализа присуства колиформних бактерија и ентерокока) за утврђивање фекалног загађења замењене су новим. Наиме, анализа присуства колиформних бактерија и ентерокока за утврђивање могућег фекалног

загађења у површинским водама имала је неколико ограничења као што су подложност промене концентрације под утицајем хемијских и микробиолошких процеса који се дешавају у животној средини, подложности дезинфекције и немогућност изналажења извора загађења на основу резултата добијених анализом присуства споменутих бактерија у узорцима воде.<sup>90</sup>

Као алтернатива предложена је анализа хемијских маркера (органиска једињења) за процену фекалног загађења површинских вода и процену извора загађења. Хемијска једињења на основу којих се може проценити порекло фекалног загађења укључују стероидна једињења (стероли и хормони), флуоресцентна средства за бељење (енгл. fluorescent whitening agents), жучне киселине, кафеин, итд.<sup>90</sup> Добијање података о пореклу фекалног загађења има за циљ процену извора загађења чиме се може утицати на доношење мера које ће омогућити контролу испуштања, односно потреба за пречишћавањем отпадних вода пре њиховог испуштања у животну средину.

Људски и животињски стероли представљају стероидне биомаркере који су специфични за извор који их емитује и не подлежу значајним променама (хемијским и микробиолошким) када се нађу у животној средини. Подаци добијени анализирањем присуства стерола у узорцима животне средине могу се употребити као показатељи антропогених активности по питању испуштања органске материје као и за карактеризацију извора загађења. Такође, подаци се могу искористити и за процену укупног доприноса фекалног загађења као и за процену укупног (дугорочног) загађења фекалијама. Значајност стероидних једињења огледа се у чињеници да је за нека од ових једињења (природни и синтетски хормони, поједини биљни стероли и копростанол) доказано да изазивају штетне ефекте на ендокрину и метаболичку активност према организмима присутним у воденој средини.<sup>90,91,92,93,94</sup>

Поступак процене извора загађења своди се на чињенице да је расподела стерола у људском и животињском измету одређена начином исхране, ендогеном биосинтезом и бактеријском биохидрогенацијом стерола до станола.<sup>90</sup> Копростанол (5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) припада групи стерола који настаје у дигестивном тракту људи и виших кичмењака биохемијским процесом хидрогенације холестерола (cholest-5-en-3 $\beta$ -ol). Копростанол чини

између 40 и 60% укупних стерола који се излучују из људског организма. Због своје широке распрострањености, холестерол се не може користити као специфични индикатор фекалног загађења. Са друге стране, копростанол, због начина на који је синтетисан и своје постојаности у матриксама животне средине, најчешће се користи као индикатор фекалног загађења. Када се нађе у животној средини, холестерол подлеже реакцијама редукције при којима настаје холестанол (5 $\alpha$ -cholestan-3 $\beta$ -ol), за разлику од биохемијских реакција у дигестивном тракту при којима настаје копростанол. Епикопростанол (5 $\beta$ -cholestan-3 $\alpha$ ol), изомер копростанола, може бити присутан у људском измету у ниским концентрацијама. Такође, ово једињење може настати током поступка анаеробног третмана отпадних вода. Као резултат наведеног, епикопростанол може се користити као индикатор степена третмана отпадних вода као и за процену старости фекалног материјала.<sup>90</sup>

За разлику од људских и животињских стерола, стероли који су доминантни у вишим васкуларним биљкама, бета-ситостерол, кампестерол и стигмастерол користе се као индикатори органске материје која потиче од терестријалних биљака. Кампестерол и бета-ситостерол заступљени су у храни за животиње (првенствено преживара крава, оваца, итд.) што за резултат има да се као индикатори фекалног загађења, који потичу из ових грана пољопривредне производње, могу користити метаболити кампестерол и бета-ситостерол.

Бројни аутори<sup>90,91,92,93,94</sup> сугеришу да употреба појединачних стерола (односно њихових измерених концентрација) не даје реалну процену приликом утврђивање извора фекалног загађења. Употреба њиховог односа даје значајно боље резултате током поступка процене порекла и извора фекалног загађења. Бројним истраживањима<sup>90,91,92,93,94</sup> потврђена је успешна примена анализе стерола (људских/животињских, биљних) за процену утицаја испуштања отпадних вода на различите делове животне средине: воду, суспендовану честичну материју и седимент.

Граничне вредности за сваки од односа стерола (табела 5) који се користе за утврђивање извора загађења често се разликују од истраживања до истраживања. Разлог лежи у чињеници да се при процени граничних вредности у сваком појединачном истраживању користила различита методологија, односно матрикси на којима су вршена испитивања разликовали су се од студије до студије што је за последицу имало одступања



међу граничним вредностима које су предложене од стране појединих аутора. Најчешће коришћени односи стерола за процену фекалног загађења дати су у табели 5.<sup>90,91,92,93,94</sup>

**Табела 5.** Односи стерола и граничне вредности које се примењују за утврђивање фекалног загађења стеролима<sup>90,91,92,93,94</sup>

| Однос стерола                          | Индикатор за фекално загађење | Критеријум |
|--|-------------------------------|------------|
| копростанол/(копростанол+ холестанол)  | отпадне воде                  | > 0,7      |
|  | не може се утврдити           | 0,3-0,7    |
| копростанол/епикопростанол             | биоцени извор                 | < 0,3      |
|  | људски извор                  | > 1,5      |
| копростанол/ холестанол                | други извор                   | < 1,5      |
|  | људски                        | >0,5       |
| копростанол/ холестерол                | алге                          | < 0,5      |
|  | људски                        | > 1        |
| епикопростанол/копростанол             | фито – зоопланктони           | < 1        |
|  | непречишћена отпадна вода     | < 0,2      |
|  | не може се утврдити           | 0,2-0,8    |
| копростанол/( холестанол + холестерол) | пречишћена отпадна вода       | > 0,8      |
|  | отпадна вода                  | > 0,2      |
| % копростанол у укупним стеролима      | други извор                   | <0,2       |
|  | градске отпадне воде          | > 5,5      |

### 2.7.5. n-Алкани

Угљоводоници и њихови продукти широко су распрострањени у свим деловима животне средине - угљу, нафти, природном гасу, бактеријама, биљкама, и др.<sup>95</sup> Велику распрострањеност прати и њихова значајна примена као горива, растварача, сировина за производњу пластике и боја, итд. Због своје изразите неполарности и тенденције ка

везивању за честичну метерију, угљоводоници се акумулирају како у речном тако и у морском седименту.<sup>96,97</sup>

Порекло n-алкана у животној средини може се повезати са природним и антропогеним активностима. Природни извори n-алкана су акватични организми и терестријалне биљке.<sup>98</sup> Антропогени извори ових једињења су емисије из транспорта, експлоатације и прераде нафте, поступци сагоревања отпада, комунални отпад, итд.<sup>98</sup>

n-Алкани који се у матриксама животне средине (седименту, земљишту) квантификују са високим процентуалним уделом непарних n-алкана посебно C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, воде порекло од биогених извора укључујући биљке и животиње. Додатно, n-алкани могу настати и као последица биохемијских процеса који обухватају декарбоксилацију масних киселина.<sup>96</sup>

n-Алкани са парним бројем угљеникових атома могу настати током процеса диогенезе који се дешава у седименту кроз хемијски процес редукције масних киселина са непарним бројем угљеникових атома<sup>99</sup> или могу водити порекло од акватичних (бактерија и квасаца) и антропогених извора (транспорт).<sup>100</sup> Односи појединих n-алкана истовремено присутних у матриксама животне средине могу послужити за утврђивање њиховог порекла.

Неколико механизма предложено је за одређивање порекла n-алкана:<sup>95</sup>

- енгл. Carbon Preference Index (CPI) (индекс који показује однос угљеникових атома са непарним и парним бројем у опсегу од C<sub>13</sub> до C<sub>33</sub>);
- енгл. Terrigenous Aquatic Ratio (TAR) представља однос доминантних непарних и доминантних парних n-алкана;
- енгл. Natural n-alkane ratio (NAR) представља однос непарних n-алкана и укупних n-алкана;
- Однос n-алкана малих молекулских маса према n-алканима великих молекулских маса (енгл. Ratio of Low Molecular Weight (LMW) n-alkane to High Molecular Weight (HMW) n-alkanes).

CPI индекс служи за процену порекла n-алкана на основу могућег извора (биогени или антропогени извор). CPI индекс се рачуна према једначини 1.<sup>95</sup>

$$CPI = \frac{\sum(C_{13}-C_{33})_{\text{непарни}}}{\sum(C_{13}-C_{33})_{\text{парни}}} \quad (1)$$

Где CPI представља индекс који показује однос суме концентрација угљеникових атома са непарним ( $\sum C_{13}$  до  $C_{33}$ ) и суме концентрација са парним бројем ( $\sum C_{13}$  до  $C_{33}$ ) угљеникових атома. Вредности за CPI индекс веће од 5 показују доминацију n-алкана са непарним бројем C атома што указује да n-алкани потичу од терестријалних биљака. Уколико је CPI индекс једнак или мањи од јединичне вредности, n-алкани потичу од угљоводоника нафтног порекла (CPI индекс близу јединичне вредности) или микроорганизама ( $CPI < 1$ ).

TAR индекс се користи за процену порекла n-алкана од терестријалних биљака. Узима у обзир суму концентрација n-алкана карактеристичне за овај извор ( $C_{27}$ ,  $C_{29}$  и  $C_{31}$ ) у односу на суму концентрација n-алкана пореклом из акватичне средине код којих доминирају n-алкани са  $C_{15}$ ,  $C_{17}$  и  $C_{19}$ . TAR индекс се рачуна према следећој једначини.<sup>101</sup>

$$TAR = \frac{C_{27} + C_{29} + C_{31}}{C_{15} + C_{17} + C_{19}} \quad (2)$$

Уколико је TAR индекс већи од јединичне вредности, n-алкани потичу од терестријалних биљака. У случају да је TAR индекс мањи од јединичне вредности, n-алкани потичу из акватичне средине.<sup>97</sup>

NAR индекс даје информацију о пореклу n-алкана, антропогено или биогено. Дати индекс рачуна се према једначини 3.<sup>95,101</sup>

$$NAR = \frac{\sum(C_{19}-C_{32}) - 2\sum(C_{20}-C_{32})_{\text{парни}}}{\sum(C_{19}-C_{32})} \quad (3)$$

Вредности блиске јединичној вредности карактеришу порекло n-алкана од терестријалних биљака док вредности блиске нули карактеришу порекло из нафте и нафтних деривата.<sup>101</sup>

Слично као и код претходних индекса (CPI, NAR, TAR), однос LMW и HMW n-алкана даје информацију о њиховом пореклу. Уколико је овај однос већи од јединичне вредности, у том случају n-алкани потичу од терестијалних биљака.

### 2.7.6. Пестициди

Према проценама Светске здравствене организације, до 2050. године број становника на Земљи достићи ће око 9,7 милијарди, што је око 30% више од броја људи у 2017. години. Прогнозе показују да ће се скоро цео раст броја становника односити на земље у развоју. Организација за храну и пољопривреду у оквиру Уједињених нација (енгл. The Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO) процењује да ће се 80% хране која ће се производити да задовољи потребе раста броја становника у земљама у развоју остварити повећањем приноса на постојећим обрадивим површинама, док само 20% производње хране биће остварено кроз нове пољопривредне површине. Сходно томе употреба пестицида постаће све већа (<https://www.who.int/news-room/q-a-detail/chemical-safety-pesticides>).<sup>102</sup>

Према дефиницији, пестициди су хемијска једињења која се користе за уништавање штеточина као што су инсекти, глодари, гљиве, нежељене биљке (коров). Такође, пестициди се користе за очување здравља људи, за уништавање преносиоца векторских болести (нпр. комарци) и у пољопривреди за уништавање штеточина које оштећују биљне културе.<sup>103–106</sup>

По својој природи, пестициди су штетни и по „нециљане“ организме као и људе и морају се користити са посебном пажњом што подразумева и њихово одлагање. Постоји више од 1000 регистрованих пестицида који се користе широм света како храна не би била уништена од стране штеточина (<https://www.who.int/news-room/q-a-detail/chemical-safety-pesticides>).<sup>102</sup> Сваки пестицид испољава различите особине и токсиколошке ефекте. Многи пестициди који су се раније производили (нпр. дихлородифенилтрихлор етан (DDT) и

линдан) могу заостати у земљишту и води годинама. Производња и промет ових пестицида забрањена је у земљама потписницама Стокхолмске конвенције 2001. године.<sup>103</sup>

Употреба пестицида за повећање приноса ради задовољавања потреба за храном на локалном нивоу или извоза, требало би да прати принципе добре пољопривредне праксе, посебно у домену употребљених количина пестицида према величини пољопривредне површине. Истовремено, где год је то могуће треба „подржавати“ производњу хране без употребе пестицида. WHO заједно са FAO преузеле су обавезу процене ризика по здравље људи за оба потенцијална пута изложености, директно током примене пестицида и током конзумирања хране загађене остацима пестицида. Додатно, споменуте организације су у обавези да дају предлоге за адекватну заштиту од штетног деловања пестицида. Процена ризика услед присуства пестицида у храни извршена је од стране посебне заједничке научне групе у оквиру организација FAO/WHO (енгл. The Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR) чији је крајњи циљ био дефинисање граничних вредности за унос пестицида кроз храну који неће имати штетан утицај по здравље популације. Овако процењене вредности за прихватљив дневни унос искоришћене су од стране бројних иностраних тела укључујући и Интернационално тело за доношење стандарда у области хране (енгл. Codex Alimentarius Commission), за доношење правилника о максимално дозвољеним концентрацијама (енгл. maximum residue limits, MRLs) пестицида у храни (<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/>).<sup>107</sup>

Тренутно су у споменутом стандарду дефинисане MRL за око 200 пестицида док стандард Републике Србије<sup>108</sup> представља преузету верзију интернационалног тела за доношење стандарда у области хране (<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/maximum-residue-limits/jp/>).<sup>107</sup>

Уколико људи дођу у контакт са пестицидима у високој концентрацији, то може да изазове акутно тровање или далекосежније последице по здравље узрокујући канцер и штетне ефекте по репродукцију (<https://www.who.int/news-room/q-a-detail/chemical-safety-pesticides>).<sup>102</sup>

Разумевање понашања пестицида у животној средини од изузетне је важности за процену њиховог утицаја на животну средину тј. утицаја који пестициди испољавају на

„не-циљани“ екосистем. Спирање остатака пестицида са пољопривредних површина предстаља главну руту њиховог доспевања у друге медијуме, првенствено у површинске воде а онда и у друге делове животне средине самим тим и у подземне воде. Спирање са пољопривредних површина настаје не само током обилних киша или топљења снега већ и током наводњавања биљних култура када количина употребљене воде за наводњавање превазилази тренутни капацитет земљишта за усвајање воде.<sup>103–106</sup>

Поред спирања, заостале количине пестицида могу се депоновати на површину биљних култура или испарити у атмосферу и на тај начин транспортовати на локације далеко од пољопривредних површина. Један део пестицида који је адсорбован на честичну материју бива подигнут у атмосферу снагом ветра, да би касније кроз суву или влажну депозицију поново доспео на земљиште.<sup>109,110</sup> Даљу судбину пестицида одређују абиотски процеси (попут фотолизе, хидролизе), микробиолошка деградација и усвајања од стране биљака односно живих организама.

Количина пестицида која ће бити подложна спирању са пољопривредних површина зависи од физичко-хемијских особина пестицида и од физичко-хемијских особина земљишта. Поред тога, временски услови имају значајну улогу током процеса спирања пестицида са пољопривредних површина. Физичко-хемијске особине пестицида, као што су растворљивост у води, склоност ка адсорпцији и постојаност одређују која ће се количина наћи у води а која бити испрана са одређене пољопривредне локације.<sup>111</sup> Додатно, особине земљишта као што су текстура земљишта и садржај воде утичу на мобилност пестицида. Надаље, спирање остатака пестицида са пољопривредних површина биће интензивније уколико је земљиште засићено водом и уколико је земљиште компактније структуре. Сумарно, количина падавина, наводњавање, присуство вегетације и нагиб највише утичу на количине остатака пестицида који ће бити испрани са пољопривредног земљишта. Нагиб терена позитивно утиче на количине пестицида које се спирају са пољопривредних површина.<sup>112</sup>

Додатно, дренажом део вишка воде присутне у земљишту отиче и на тај начин вишак воде са раствореним остацима пестицида може да доспе у водене реципијенте. Уколико је садржај органске материје у земљишту висок, као и запремина пора и

структура земљишта униформнија, ублажава се ефекат дренаже. Тиме је доступност остатака пестицида за микробиолошко разлагање већа и долази до везивања (адсорпције) пестицида за компоненте земљишта <sup>113</sup> На основу података из укупно 97 литературних извора из седам европских земаља, Brown и van Weinum (2009)<sup>114</sup> показали су да се проценат губитака пестицида као последица отицања креће у опсегу од количина које нису измерене у дренажној води до 10,6%. Количина пестицида која отиче кроз дренажне канале зависи од физичко-хемијских особина пестицида и опада са склоношћу пестицида да се адсорбују за честице из земљишта као и на органску материју. Додатно, краће време полураспада смањује количине пестицида у дренажној води.

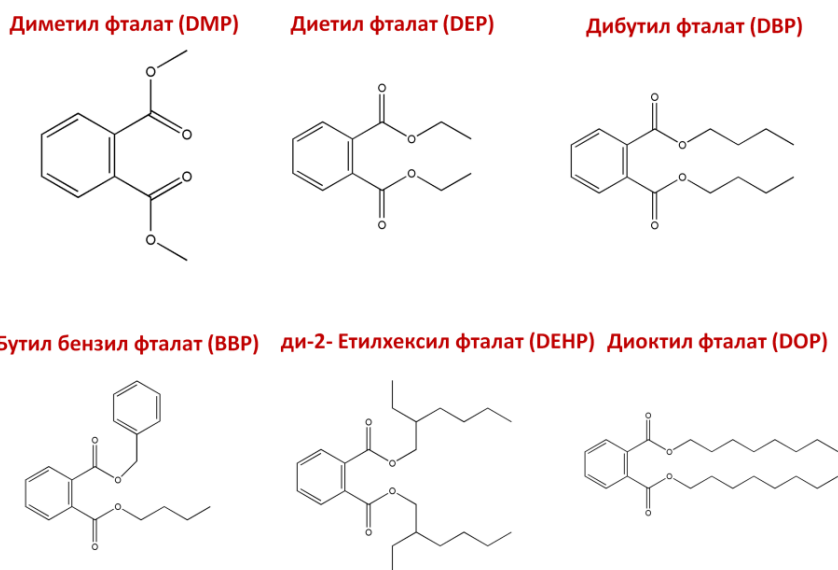
Кретање воде усмерено ка унутрашњости земљишта (енгл. leaching) представља још један начин нежељеног кретања пестицида. На овај начин пестициди могу загадити подземне воде. На процес транспорта пестицида ка подземној води утичу следећи параметри: присуство макропора, сорпциони капацитет земљишта, степен деградације пестицида у земљишту, кинетика адсорпције пестицида, дифузија пестицида у агрегате земљишта (енг. soil-aggregates).<sup>115</sup>

### 2.7.7. Естри фталне киселине

Естри фталне киселине (енгл. phthalic acid esters, PAEs) припадају класи органских једињења која су нашла широку примену за побољшавање карактериска пластике посебно пластике на бази поливинил хлорида (енгл. polyvinyl chloride, PVC). Пластика има широку примену између осталог као саставни део материјала који се користе у грађевинској и аутомобилској индустрији, текстилној индустрији, материјала који се користе за паковање хране, играчака за децу, медицинске опреме, за паковање средстава за личну хигијену, кућног намештаја, итд.<sup>14,116,117</sup> Како се сви претходно наведени материјали користе свакодневно, PAE постали су део свакодневног живота. Због своје широке распрострањености и велике производње PAE лако доспевају у животну средину. Занемарљива количина PAE доспева у животну средину током поступка њихове производње. Са друге стране, испирање, миграција и испаравање PAE из пластике представљају главне путеве њиховог доспевања у животну средину. Када се нађу у животној средини распростиру се кроз све матриксе и лако проналазе пут до воде (која се

често користи као вода за производњу воде за пиће), бивају усвајани кореновим системом у биљке и на крају доспевају и у плодове биљака. Истраживања су показала да РАЕ могу да испоље штетне ефекте по здравље људи. Неки од РАЕ показују интерференцију са ендокриним (хормонским) системом.<sup>98,118</sup> Ове интеракције могу довести до различитих поремећаја у нормалном функционисању људског тела. Из свега наведеног произилази да је испитивање присуства РАЕ од великог значаја за процену степена загађености као и за процену штетног утицаја по здравље људи.<sup>119</sup>

Значајан број регулатива и смерница предложене су у циљу регулисања присуства РАЕ у матриксама попут земљишта, воде, седимента и муља настаолог поступцима пречишћавања отпадних вода.<sup>14</sup> Међу РАЕ издваја се шест једињења (слика 7), диметил фталат (енгл. dimethyl phthalate, DMP), диетил фталат (енгл. diethyl phthalate, DEP), дибутил фталат (енгл. dibutyl phthalate, DBP), бутил бензил фталат (енгл. butyl benzyl phthalate, BBP), ди-2- етилхексил фталат (енгл. di-(2-ethylhexyl) phthalate, DEHP) и диоктил фталат (енгл. dioctyl phthalate, DOP) који су уврштени на листу приоритетних загађујућих једињења од стране различитих регулаторних тела као што су US EPA.<sup>120</sup> Према физичко-хемијским особинама РАЕ се сврставају у групу полуиспарљивих загађујућих једињења (са изузетком DMP који спада у лако испарљива једињења).<sup>14,116,117</sup>



**Слика 7.** Структурне формуле најважнијих естара фталне киселине



## 2.7.8. Супстанце које ометају рад хормонског система

Супстанце које ометају рад хормонског система (енгл. endocrine disrupting compounds, EDCs) представљају загађујућа једињења која мењају функцију ендокриног система<sup>18</sup> и самим тим негативно утичу на људско здравље. Могу бити синтетичког и природног порекла. Излагање овим једињењима може се остварити на више начина. Један од најдоминантнијих је преко хране нпр. конзумирањем воћа и поврћа са заосталим количинама пестицида.<sup>121</sup> Свест о потенцијалном ризику по људско здравље који настаје као последица присуства EDC у телу јавила се средином деведесетих година прошлог века. Европски парламент је 1998. године донео **Резолуцију о супстанцама које ометају рад хормонског система** на коју се надовезала стратегија Заједнице о супстанцама које ометају рад хормонског система<sup>122</sup> која се односила на мере везане за истраживања, доношења правних оквира и међународне сарадње из ове области. EDC остварују највећи штетни утицај у раној доби развоја као што су развој фетуса и пубертета. Као и са осталим загађујућим једињењима, EDC могу показати синергизам у деловању. Још увек је непознаница ефекат деловања EDC на настанак болести код људи и животиња, односно, како њихов утицај одвојити од других. Такође, одређивање дозе испод које се не очекује појава штетних ефеката EDC такође је једна од битних ставки у сагледавању штетних ефеката загађујућих једињења са карактеристикама EDC. Додатно, сам механизам ометања рада хормонског система још увек је у фази истраживања.<sup>122</sup>

На нивоу Европске уније постоје критеријуми за одређивање EDC као и уредбе за спречавање употребе EDC у одређеним категоријама производа као и ограничавање употребе у неким специфичним ситуацијама. На пример, ограничена је количина за четири естра фталне киселине (Bis(2-етилхексил) фталата, бензил бутил фталата, дибутил фталата, ди-изо бутил фталата) у одређеним паковањима за чување производа у концентрацији до 0,1%, док се испитивиња за око 80 потенцијалних ендокриних дисруптора тентно спроводе. Када је реч о води, Европска комисија уврстила је неколико EDC на листу

---

<sup>18</sup> Ендокрини систем представља „комуникациони“ систем у телу. Хормони служе за успостављање комуникације између различитих органа у телу. Они се транспортују крвотоком и на тај начин се информација преноси до циљане станице ткива односно органа. Хормони су задужени за контролу бројних процеса у телу, почевши од самог развоја тела и формирања органа до контроле функција ткива у свим органима.

приоритетних једињења (бромовани дифенил етри, bis-(2-етилхексил) фталат и трибутил калајна једињења) (Директива 2013/39/EU).<sup>30</sup> Додатно, на тзв. „Watch List“ уврштена су додатна три EDC (EE2, E2 и E1). Такође, забрањена је употреба бисфенола А (BPA) у бочицама које се користе за храњење деце и осталим посудама за храњење одојчади и мале деце. За остале материјале који долазе у контакт са храном дефинисане су ниске миграционе вредности. Постоје и други примери постављања критеријума примене одређених загађујућих једињења за која постоје докази о њиховој способности да изазову поремећај рада хормонског система. Када је реч о води за пиће, Директивом о води за пиће обухваћена су три EDC (E2, нонилфенол, BPA).

## 2.8. Процена ризика по животну средину

Технике процене ризика користе се у различитим областима/професијама. Инжењери користе појам процене ризика да би описали вероватноћу оштећења одређене компоненте услед уобичајеног коришћења. Са друге стране, радници социјалне заштите врше процену ризика над својим корисницима ради испитивања вероватноће испољавања одређеног асоцијалног понашања. Када је реч о животној средини, процена ризика представља приступ у којем се испитује ризик по животну средину који може да буде различитог порекла узрокован присуством нпр. генетски модификованих организама, загађујућих супстанци, јонизованог зрачења, посебних индустријских постројења итд. Конкретно, у оквиру овог истраживања урађена је процена ризика по животну средину услед присуства органских загађујућих једињења у површинској води и речном/каналском седименту.

Процена еколошког ризика представља процес којим се оцењује вероватноћа да дође до негативног утицаја на животну средину под утицајем различитих изазивача „стреса“. До сада коришћени критеријуми за процену еколошког ризика могу се представити кроз два прстуса. **По првом приступу** еколошки ризик процењује се поређењем измерених концентрација загађујућих једињења са референтном вредношћу. Приступ је примењив код оба матрикса од интереса докторске дисертације (површинске воде и седимент). У случају седимента, процена еколошког ризика врши се поређењем измерених концентрација са референтним вредностима дефинисаним на нивоу Републике

Србије (*Уредба о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање*)<sup>45</sup> односно релевантном Директивом 2013/39/EU<sup>30</sup> на нивоу Европске уније. Важећа уредба<sup>45</sup> у Републици Србији дефинише циљану вредност, максимално дозвољену концентрацију (МДК) и ремедијациону вредност загађујућих једињења у седименту (табела 6). Циљана вредност представља граничну вредност испод које је негативан утицај концентрације загађујућег једињења занемарљив, док присуство загађујућег једињења изнад МДК указује на вероватни негативни утицај на околину.<sup>45,51</sup> Када је реч о површинским водама, референтне вредности (максимално дозвољене концентрације и просечне годишње концентрације) на националном нивоу дате су у оквиру *Уредбе о граничним вредностима приоритетних и приоритетних хазардних супстанци које загађују површинске воде и роковима за њихово достизање*<sup>123</sup> док су на нивоу Европске уније референтне вредности дефинисане у оквиру Директива 2013/39/EU<sup>30</sup> и Одлука 2015/495/EU<sup>31</sup>.

**Други приступ** предвиђа процену утицаја загађености седимента и површинских вода са штетним ефектима на живи свет у води. У случају седимента, овим приступом дефинисана су два нивоа садржаја загађујућих једињења у животној средини.<sup>51</sup>

- Праг испод којег се ретко јављају негативни ефекти на акватичне бескичмењаке (енгл. the effects range approach, ERA) који се дели на:
  - Ниво најнижег ефекта (енгл. lowest effect level, (LEL));
  - Праг нивоа ефекта (енгл. threshold effect level, TEL);
  - Низак распон ефекта (енгл. effects range low, ERL).
  - Праг минималниг ефекта (енгл. minimal effect threshold, MET):
- Праг изнад којег се негативни ефекти вероватно јављају на акватичне бескичмењаке (енгл. the effects level approach, ELA):
  - Ниво озбиљног ефекта (severe effect level, SEL)
  - Ниво вероватног ефекта (енгл. probable effects level, PEL);
  - Средњи распон ефекта (енгл. effect range median, ERM,);
  - Праг токсичног ефекта (енгл. toxic effect threshold, TET).

Граничне вредности за набројане нивое негативних ефеката загађујућих једињења по акватичне бескичмењаке дати су у табели 6.

**Табела 6.** Критеријуми за процену еколошког ризика загађујућих органских једињења у седименту ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>45,51,124</sup>

| Једињење                | Циљана вредност | МДК   | TEL  | ERL  | LEL  | MET  | PEL  | ERM   | TET  | SEL  |
|-------------------------|-----------------|-------|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| $\mu\text{g}/\text{kg}$ |                 |       |      |      |      |      |      |       |      |      |
| Аценафтен               | н.д.            | н.д.  | 10   | 20   | н.д. | н.д. | 90   | 500   | н.д. | н.д. |
| Аценафтилен             | н.д.            | н.д.  | 10   | 40   | н.д. | н.д. | 130  | 640   | н.д. | н.д. |
| Антрацен                | 1               | 100   | 50   | 90   | н.д. | н.д. | 240  | 1100  | н.д. | н.д. |
| Флуорен                 | н.д.            | н.д.  | 50   | 20   | н.д. | н.д. | 140  | 540   | н.д. | н.д. |
| Нафтален                | 1               | 100   | 30   | 160  | н.д. | н.д. | 390  | 2100  | н.д. | н.д. |
| Фенантрен               | 5               | 500   | 90   | 240  | н.д. | н.д. | 540  | 1500  | н.д. | н.д. |
| Бензо(а)антрацен        | 3               | 400   | 70   | 260  | н.д. | н.д. | 690  | 1600  | н.д. | н.д. |
| Бензо(б)флуорантен      | н.д.            | н.д.  | 70   | 320  | н.д. | н.д. | 710  | 1880  | н.д. | н.д. |
| Бензо(к)флуорантен      | 20              | 2000  | 60   | 280  | н.д. | н.д. | 610  | 1620  | н.д. | н.д. |
| Бензо(а)пирен           | 3               | 3000  | 90   | 430  | н.д. | н.д. | 760  | 1600  | н.д. | н.д. |
| Дибензо(а,һ)антрацен    | н.д.            | н.д.  | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| Кризен                  | 100             | 11000 | 110  | 380  | н.д. | н.д. | 850  | 2800  | н.д. | н.д. |
| Флуорантен              | 30              | 3000  | 110  | 600  | н.д. | н.д. | 1490 | 5100  | н.д. | н.д. |
| Пирен                   | н.д.            | н.д.  | 150  | 600  | н.д. | н.д. | 1400 | 2600  | н.д. | н.д. |
| Бензо(ɡ,һ,і)перилен     | 80              | 8000  | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| Индено(1,2,3-сd)пирен   | 60              | 6000  | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| $\Sigma$ PAH            | 1000            | 10000 | 870  | 3500 | 0    | 10   | 8040 | 23580 | н.д. | н.д. |
| р,р-DDD                 | 0,02            | 2     | 3,54 | 2    | 8    | 7    | 8,51 | 20    | 60   | 60   |
| р,р-DDE                 | 0,01            | 1     | 1,42 | 2    | 5    | 9    | 6,8  | 15    | 50   | 190  |
| р,р-DDT                 | 0,09            | 9     | н.д. | 1    | 8    | 9    | н.д. | 7     | 50   | 710  |
| $\Sigma$ DDT            | 10              | н.д.  | 7    | 3    | 7    | 7    | 4500 | 350   | н.д. | 120  |
| Хлордан                 | н.д.            | н.д.  | 4,5  | 0,5  | 7    | н.д. | 8,9  | 6     | 30   | 60   |
| Алдрин                  | 0,06            | 6     | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| Диелдрин                | 0,5             | 450   | 2,85 | 0,02 | 2    | 2    | 6,67 | 8     | 300  | 910  |
| Ендрин                  | 0,04            | 40    | 2,67 | 0,02 | 3    | 8    | 62,4 | 45    | 500  | 1300 |
| Хептахлор епоксид       | 0,0002          | 0,002 | 0,06 | н.д. | 5    | 5    | 2,7  | н.д.  | 30   | 50   |
| Нептахлор               | 0,7             | 68    | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| $\alpha$ -НСН           | 3               | 20    | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| $\beta$ -НСН            | 9               | 20    | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| $\alpha$ -Ендосулфан    | 0,01            | 1     | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| Линдан                  | 0,05            | 20    | 0,9  | н.д. | 3    | 3    | 1,38 | н.д.  | 9    | 10   |
| $\Sigma$ HCH            | 10              | н.д.  | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д. | н.д.  | н.д. | н.д. |
| $\Sigma$ PCB            | 20              | 200   | 34   | 50   | 70   | 200  | 277  | 400   | 1000 | 5300 |

н.д. – за дато једињење или групу једињења није дефинисана гранична вредност

Један од начина процене еколошког ризика по водени живи свет на присуство загађујућих једињења у површинским водама је према смерницама ЕМЕА (енгл. European Medicines Agency). Допринос ризику по водене организме измереног једињења (енгл. risk quotient) рачуна се као однос измерене концентрације тог истог једињења и концентрације за коју се сматра да не изазива штетан ефекат по водене организме (енгл. predicted no effect

concentration, PNEC). За однос измерене концентрације и PNEC већи од јединичне вредности сматра се да постоји реална опасност по водене организме.

Пре ЕМЕА смерницама, ризик по животну средину може се посматрати узимајући у обзир организме који живе у тој средини. Иако је ЕМЕА водич развијен за процену еколошког ризика који фармацеутски активна једињења могу да изазову, методологија се широко примењује и на остала загађујућа једињења.<sup>125,126</sup> Заправо, ризик по животну средину израчунава се путем процене ризика за један од три трофичка нивоа екосистема, алге, *Daphnia magna*, и рибе (у неким случајевима и за сва три). У оквиру овог истраживања, ризик по животну средину израчунат је у односу на трофички ниво риба. Највише података у циљу процене еколошког ризика у овом истраживању измерених једињења пронађено је за трофички ниво риба. Овакав начин процене утицаја загађујућих једињења на животну средину раније је примењен у бројним студијама публикованим у релевантним научним часописима<sup>127,128,129,130,131</sup> чиме је потврђено да се овом методологијом могу добити ваљани подаци о оптерећености животне средине (у овом случају воде) загађујућим једињењима.

## 2.9. Процена ризика по здравље људи

Ризик по здравље људи процењује се кроз могућност испољавања негативног ефекта услед контакта људи са загађујућим једињењима из животне средине. Један од начина процене ризика по здравље људи (канцерогеног и неканцерогеног) базиран је на свеобухватном водичу који је предложила Америчка агенција за заштиту животне средине (USEPA).<sup>27</sup> Најбитнији кораци у примени US EPA протокола су<sup>27</sup>:

- Одређивање извора контаминације животне средине и медијума који доприносе ширењу контаминације;
- Одређивање концентрације загађујућих једињења у одређеном медијуму;
- Процена сценарија изложености, односно, путева изложености;
- Избор специфичних фактора који се односе на људске навике кључне за утврђивање ризика по здравље узимајући у обзир временски период изложености (нпр. животни или радни век), учесталост, трајање изложености на дневном нивоу, итд.;

- Идентификацију популације за коју се процењује ризик по здравље.

Водич (енгл. Exposure Factors Handbook) је развијен с циљем пружања информација и предлога неопходних за процену изложености деце и одраслих загађујућим једињењима, кроз сумирање података о људским навикама и понашању који доводе до излагања загађујућим једињењима и препорука бројчаних вредности за квантитативни опис ових фактора. У оквиру водича проналазе се важни подаци неопходни за процену изложености људи који су проистекли из одабраних документованих истраживања спроведених у свету као и из додатних истраживања које је спровела US EPA.

Иако US EPA предложени протокол дефинише процедуре за процену штетног утицаја на здравље људи, његова примена ван северноамеричког континента је ограничена. Прегледом постојаће литературе (радова публикованих у реномираним часописима, а који су доступни у оквиру Конзорцијума библиотека Србије за обједињену набавку (КоБСОН)), утврђено је да је US EPA протокол највише примењиван у радовима који су се бавили стањем животне средине у Азији (пре свега у Народној Републици Кини).<sup>125,127,132</sup> Када је реч о Европи, највећи број радова публикован је у оквиру анализе стања животне средине и то загађујућих органских и неорганских (тешке елементе) супстанци у земљишту и уличној прабини у Републици Србији.<sup>55,133-135</sup> Протокол је обично примењен при процени ризика по здравље људи на ограниченом броју најчешће постојаних органских једињења (РАН, РСВ, ОСР, итд.). Када је реч о процени ризика по здравље људи кроз примену US EPA протокола у литератури нема много доступних података. Истраживања која су се бавила проценом ризика за већи број једињења у више матрикса готово да нема.<sup>136</sup>

## 3. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

### 3.1. Одабир локација за узорковање

Узорковање воде и седимента извршено је на одређеним локацијама дуж тока река Дунава, Тисе, Бегеја, Криваје, канала Дунав–Тиса–Дунав. Локације са којих је извршено узорковање воде и седимента одабране су да представе различите водне системе. Разлика између водних система огледа се пре свега у различитим протоцима по јединици времена. Додатно, један од најважнијих циљева узорковања био је обухватање целокупне територије Аутономне Покрајине Војводине, северне Србије како би се добио увид у тренутно стање квалитета животне средине.

Реке са средњим вишегодишњим протоцима већим од  $500 \text{ m}^3/\text{s}$ , Дунав и Тиса, одабране су као водни системи са великим потенцијалом самопречишћавања<sup>19</sup> и великом моћи разблажења у погледу уливања градских и индустријских отпадних вода. Додатно, ове реке протичу кроз неколико земаља пре уласка у Србију и носе информацију о присутности великог броја нежељених једињења из различитих држава. Такође, Дунав као друга највећа река у Европи, од изузетног је значаја за све земље кроз које протиче, јер представља једну од главних водних саобраћајница и извор воде за наводњавање пољопривредног земљишта. Кроз Србију Дунав протиче у укупној дужини од 588 km што чини 20,6% укупне дужине реке Дунав. Дунав утиче у Србију из Мађарске на 1433 километру, а ток река Дунав напушта Србију и улази у Бугарску на 845 km<sup>20</sup>. Дунав чини граничну линију између Србије и Хрватске у дужини од 138 km, као и између Србије и Румуније у дужини од 230 km.<sup>35</sup> Узорковање је извршено у делу тока Дунава између градова Бачке Паланке и Новог Сада.

---

<sup>19</sup> Моћ самопречишћавања представљају активности акватичног система (физичке, хемијске и биолошке) којима се акватични систем односно водно тело „брани“ од промена изазваних најчешће антропогеном активношћу нпр. испуштањем непречишћених отпадних вода у водни реципијент. Водни систем има свој капацитет самопречишћавања који уколико се прекорачи настају нежељене последице по екосистем. Најважније рекације које се дешавају током овог процеса су реаерација и биолошка потрошња кисеоника. Уколико је дошло до краткотрајног уноса загађења а није прекорачен капацитет самопречишћавања, акватични систем има способност регенерације.

<sup>20</sup> Дужина река се изражава у односу на удаљеност од ушћа реке.

Река Тиса представља највећу притоку Дунава која има дужину од 966 km (дужина реке Тисе у Републици Србији износи 197 km). Река Тиса протиче кроз пет земаља - Украјину, Румунију, Словачку, Мађарску и Републику Србију. Од укупне дужине реке Тисе, 17% налази се у Републици Србији.<sup>137</sup>

Бегеј (укупна дужина 244 km од тога 75 km у Србији) и Криваја (109 km и целом дужином припада територији Србије) представљају реке са мањим средњим годишњим протоцима и моћи самопречишћавања у односу на Дунав и Тису. Река Бегеј извире у региону Карпата у Румунији и протиче кроз Банат чинећи леву притоку Тисе.

Хидросистем Дунав–Тиса–Дунав (ДТД) у чијем се саставу налази Велики бачки канал (дужине 421 km), представља хидротехнички систем са више намена укључујући наводњавање, одводњавање, реципијет за градске и индустријске отпадне воде, снабдевање водом, риболов, туризам, итд. на територији Аутономне Покрајине Војводине. Из хидросистема ДТД врши се захватање воде за наводњавање 1 060 000 хектара пољопривредног земљишта. Укупна дужина пловних канала у хидросистему ДТД износи 600 km. Велики бачки канал представља део каналског система Дунав–Тиса–Дунав. Спаја место Бездан на реци Дунав и Тису код Бечеја. Укупна дужина Великог бачког канала износи 118 km. Према ранијим студијама Велики бачки канал у једном свом делу означен је за један од најзагађенијих водних система у Европи.<sup>24</sup>

Међу анализираним узорцима, два узорка површинске воде узорковани су из језера Провала и Тиквара. Језеро Провала се користи за гајење риба а током лета и као купалиште. Број оваквих језера, у Аутономној Покрајини Војводини, расте последњих година. Одређивање садржаја загађујућих једињења у језерима није било кључно у овом истраживању. Одабране локације анализирани су са циљем да пруже полазне информације о нивоима загађујућих једињења у језерима и буду полазна основа за продубљивање знања уколико се покаже да су измерене концентрације значајно веће од средњих измерених концентрација у речним водама.

Језеро Тиквара налази се у Бачкој Паланци на самој граници Републике Србије и Хрватске. Једним својим делом отворено је према Дунаву. Из тог разлога језеро Тиквара се не може сврстати у класична језера јер се проток воде (иако ограничен) ипак остварује.



Узорковање је извршено с циљем добијања репрезентативних узорака са одабраних локација. Узорковање седимента извршено је са више места у оквиру исте локације ради прављења репрезентативног композитног узорка. Узорци седимента сакупљани су у боце од нерђајућег челика запремине 2 литре, док су узорци воде сакупљани у полиетиленске боце запремене 1 литар. Узорци воде обележени од РВ1 до РВ18 (са изузетком ЈВ10 и ЈВ12) узорковани су узимањем више појединачних узорака и прављењем композитног узорка са средине речног водотока на дубини до 1 m у стаклене флаше претходно опране детерџентом и испране чесменском и дестилованом водом, органским растварачима (ацетоном и хексаном) и водом високог степена чистоће. Додатно, флаше су испране и самим узорком непосредно пред узорковање. Након узорковања садржај из стаклене боце пренет је у полиетиленску боцу тако да боца буде испуњена до врха узорком (избегавајући заостајање ваздуха у простору изнад мениска узорка и чепа).

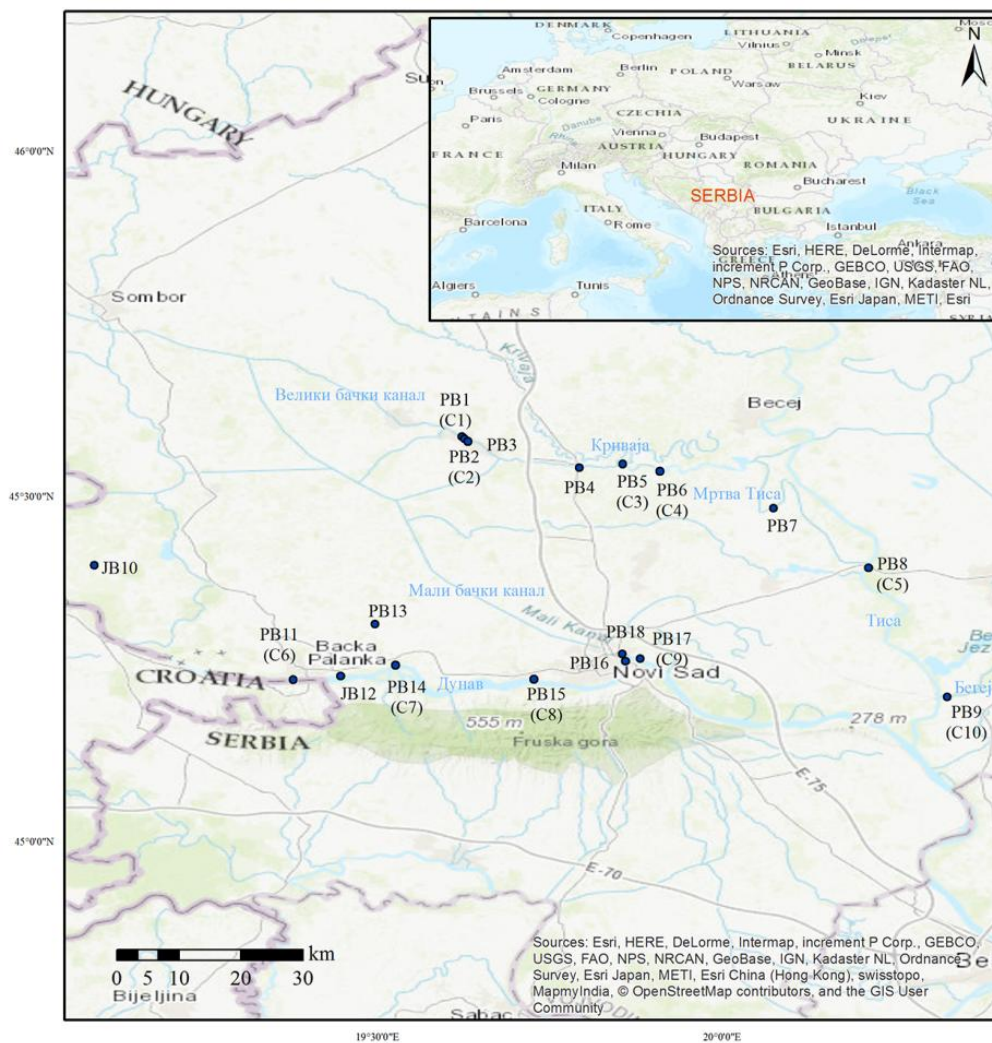
Узорци су транспортовани у ручном фрижидеру до лабораторије и чувани су у замрзивачу. Екстракција узорака седимента извршена је у периоду од седам дана, док су узорци воде екстраховани по пријему у лабораторију.

Сакупљено је укупно 18 композитних узорака површинске воде (табела 7). Места узорковања били су речни сливови северне покрајине Републике Србије; Дунав, Тиса, канал Дунав–Тиса–Дунав, Бегеј, Криваја и два језера (Провала и Тиквара). Са десет локација са којих је извршено узорковање површинских вода извршено је и узорковање речног седимента (слика 8). У циљу поређења резултата са локација на којима су узоркована оба матрикса одговарајући предзнак додељен је редном броју узорка и то комбинацијом слова „РВ“ која представљају скраћеницу за речи „речна вода“, комбинација слова „ЈВ“ која представља скраћеницу за речи „језерска вода“ и слово „С“ које представља скраћеницу од речи за седимент. Узорковање воде и седимента извршено је у септембру 2014. године.

**Табела 7.** *Опис локација са којих је извршено узорковање површинске воде и седимента*

| Број узорка /<br>географска ширина и<br>дужина <sup>1</sup> | Локација узорковања   |
|---|---|
| PB1 (C1)  | Велики бачки канал између градова Куле и Врбаса                                     |
| PB2 (C2)  | Велики бачки канал у граду Врбас  |
| PB3   | Велики бачки канал у граду Врбас  |
| PB4   | Велики бачки канал у граду Србобран   |
| PB5 (C3)  | Ушће реке Криваје у Велики бачки канал  |
| PB6 (C4)  | Велики бачки канал након уливања реке Криваје                                       |
| PB7   | Мртва Тиса у близини села Чуруг   |
| PB8 (C5)  | Река Тиса у близини моста магистралног пута Нови Сад–Зрењанин                       |
| PB9 (C10)   | Река Бегеј непосредно пре уливање у реку Тису код Титела                            |
| JB10  | Језеро Провала код села Бођани, у близини Бача                                      |
| PB11 (C6)   | Река Дунав, код Бачке Паланке на 1299 km тока реке Дунав                            |
| JB12  | Језеро Тиквара у Бачкој Паланци које има излаз на реку Дунав                        |
| PB13  | Мали бачки канал код места Челарево   |
| PB14 (C7)   | Река Дунав код места Челарево на 1269 km тока реке Дунав                            |
| PB15 (C8)   | Река Дунав код места Футог на 1255 km тока реке Дунав                               |
| PB16  | Река Дунав у Новом Саду код градског купалишта Шtrand на 1252 km<br>тока реке Дунав |
| PB17 (C9)   | Река Дунав у Новом Саду испод Жежељевог моста                                       |
| PB18  | Канал Дунав–Тиса–Дунав код Новог Сада (Мали бачки канал)                            |

<sup>1</sup> PB1 (C1) (45°35'55" N; 19°36'13" E); PB2 (C2) (45°35'7" N; 19°38'25" E); PB3 (45° 34' 46" N, 19° 37' 53" E); PB4 (45° 32' 29" N, 19° 47' 35" E); PB5 (C3) (45°32'47" N; 19°50'57" E); PB6 (C4) (45°32'42" N; 19°25'28" E); PB7 (45° 28'58" N, 20° 4'29" E); PB8 (C5) (45°23'42" N; 20°12'38" E); PB9 (C10) (45°12'39" N, 20°20'50" E); PB10 (45° 2' 1" N, 19° 5' 24" E); PB11 (C6) (45°14'8" N; 19°25'28" E); RW12 (45° 14' 5" N, 19° 22' 42" E); PB13 (45° 18' 54" N, 19°29'48" E); PB14 (C7) (45°15'21" N; 19°31'56" E); PB15 (C8) (45°14'3" N; 19°43'5" E); PB16 (45° 15'41" N, 19° 51'33" E); PB17 (C9) (45°15'48" N, 19°53'1" E); PB18 (45° 16'19" N, 19° 51'19" E).



Слика 8. Локације са којих је извршено узорковање површинских вода и речног седимента<sup>8</sup>

На изабраним локацијама за узорковање (водни системи) налазе се следећи привредни субјекти (информације за 2014. годину када је извршено узорковање) према регистру испуштања и преноса загађујућих супстанци у оквиру Националног регистра извора загађивања који води Агенција за заштиту животне средине Републике Србије (<http://www.sepa.gov.rs/PRTR/pretraga.html?lang=en>).<sup>42</sup>

- Велики бачки канал: **Smislow-M d.o.o., постројења за интензивно гајење живине и свиња**, Кула (нема података о емисији у води); **Суноко друштво са ограниченом одговорношћу за производњу шећера** (нема података о емисији у води); **Carnex d.o.o., индустрија меса Врбас**, Врбас (укључујући и Фармасоор фарму свиња (нема података о емисији у води); **Vital a.d., фабрика уља и биљних масти**, Врбас (нема података о емисији у води); **d.o.o. “Agroprodukt-Šinković”, постројења за интензивно гајење живине и свиња**, Бачко Градиште (нема података о емисији у води).
- Река Дунав: **Tarkett d.o.o. фабрика подних облога** (постројење за површински третман материјала, предмета или производа помоћу органских растварача), Бачка Паланка (нема података о емисији у води); **Carlsberg Srbija, производња пива**, Челарево (нема података о емисији у води); **Lafarge, производња цемента**, Беочин (поред емисије хрома и једињења хрома, азота и фосфора у регистру се налази да фабрика цемента врши емисију и халогенованих органских једињења); **Јавно комунално предузеће водовод и канализација Нови Сад, сакупљање, пречишћавање и дистрибуција воде**, Нови Сад (поред емисије тешких елемената, укупног азота, укупног фосфора у регистру се налази да се врши емисија и PCBs); **Друштво за истраживање, производњу, прераду, дистрибуцију и промет нафте и нафтних деривата и истраживање и производњу природног гаса**, Нафтна Индустрија Србије а.д., Нови Сад (нема података о емисији у води); **Привредно друштво панонске термоелектране-топлане д.о.о.** производња електричне енергије, Нови Сад, (емисија тешких елемената).
- Мали бачки канал: **а.д Неопланта, индустрија меса Нови Сад**, прерада и конзервисање меса, Нови Сад (емисија фенола); **Vin farm d.o.o., фарма кока носиља**, Бачки Петровац (нема података о емисији у води); **Carnex d.o.o., Индустрија меса Врбас, фарма свиња**, Савино Село (нема података о емисији у води); **Сорех d.o.o., фарма живине**, Крушић (нема података о емисији у води).

- Мртва Тиса: **Фабрика шећера Шајкашка, производња шећера**, Жабалъ (нема података о емисији у води).
- Криваја: **Agriromagna d.o.o., фарма живине, гајење жита, легуминоза и уљарица**, Мали Иђош (нема података о емисији у води); **Chick prom, фарма живине**, Мали Иђош (нема података о емисији у води);
- Бегеј: **Привредно друштво панонске термоелектране-топлане д.о.о Нови Сад, производња електричне енергије**, Зрењанин (нема података о емисији у води); **Акционарско друштво за производњу радијатора, котлова, услужног лива, Радијатор Зрењанин**, (нема података о емисији у води); **Дијамант а.д. фабрика уља и производа од уља**, Зрењанин (нема података о емисији у води).
- Тиса: **”Sojaprotein” a.d. Већеј, производња уља и масти**, Бечеј (нема података о емисији у води); **d.o.o. “Agroprodukt-Šinković”, постројења за интензивно гајење живине и свиња**, Бечеј (нема података о емисији у води); **Farmahalas d.o.o. Ада, фарма свиња**, Ада (нема података о емисији у води).

### 3.2. Хемикалије и лабораторијски прибор

За експерименталну анализу узорака воде и седимента коришћени су растварачи (хексан, ацетон, метанол, дихлор метан (DCM)) високе чистоће (LC-MS, за анализу пестицида (енгл. for pesticide residue analysis), HPLC чистоће, итд.) произвођача J.T. Baker (Денвер, Холандија). Натријум хлорид (NaCl) и натријум сулфат (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) такође су били високе „пестицидне“ чистоће. NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> жарени су на 700 °C у трајању од 6 h, а након тога чувани су у ексикатору до употребе. Бакар у праху, натријум дихидрокси фосфат (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) и натријум монохидрокси фосфат (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) набављени су од Acros Organics (Гел, Белгија). NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> коришћени су за припрему 1 mol/l пуферског раствора (pH = 7). Стандарди који су употребљени као унутрашњи стандарди или за проверу осетљивости инструмента (контролни узорци)<sup>8</sup> купљени су од Kanto Chemical Co., Wako Pure Chemical Industries (Осака, Јапан), Wellington Laboratories (Онтарио, Канада), Sigma-Aldrich Japan K.K. (Токио, Јапан) и Hayashi Pure Chemical Ind. (Осака, Јапан). У зависности

од типа стандарда одговарајући радни раствори припремљени су у концентрацији од 10 µg/l у ацетону или хексану. Стаклени филтери (Whatman GE Healthcare) пречника 47 mm употребљени за филтрацију воде набављени су од GE Healthcare (Бакингемшир, Велика Британија). За добијање воде високог степена чистоће коришћена је деминерализована вода добијена применом јоноизмењивачког система (CST, Београд, Србија). Добијена деминерализована вода потом је додатно пречишћена на апарату за добијање воде високог степена чистоће (енгл. Millipore Milli-Q Advantage ситему (Millipore, Молсхеим, Француска). Силика-гел катрици (Sep-Pak VAC 2 g/12 ml) коришћени за екстракцију на чврстој фази набављени су од Waters Corporation (Waters Associates, Милфорд, САД). Катрици са активним угљем (ENVI-Carb) набављени су од SUPELCO (Белфонт, САД). Дијатомејска земља и целулозни филтери (за екстракционе ћелије запремине 66 mL) коришћени током екстракције једињења од интереса, применом убрзане екстракције под повишеним притиском (100 бара) и температуром (100 °C), набављени су од Thermo Fisher Scientific (Санивејл, USA).

Једињења која су се користила као унутрашњи стандарди као и једињења коришћена као сурогат стандарди<sup>21</sup> и једињења која су се користила за проверу рада инструмента<sup>8</sup>, набављена су од Wako Pure Chemical (Осака, Јапан), Kanto Chemical (Токуо, Јапан), Hayashi Pure Chemical (Осака, Јапан), и Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (Андовер, САД).

### 3.3. Припрема узорка воде за анализу органских микрополутаната

Припрема узорка воде за анализу једињења од интереса (слика 9) урађена је по претходно публикованој процедури Kadokami и сар. (2009).<sup>72</sup> Узорци воде су остављени довољно дуго да би температура узорка достигла собну температуру пре екстракције. Пре саме екстракције једињења од интереса, узорци воде су профильтрирани кроз стаклени филтер (Whatman GFM-150). У левак за одвајање одмерена је 1 l узорка воде. Затим је одмерено 30 g NaCl. рН вредност (рН = 7) подешена је додавањем пуферског раствора

---

<sup>21</sup> Сурогат стандарди, слично као и унутрашњи стандарди, су једињења за која је анализом потврђено да се не налазе у испитиваном узорку. Најчешће су то деутерисана једињења. За разлику од унутрашњих стандарда, сурогат стандарди се додају у сваки испитивани узорак на самом почетку анализе. Њихова улога је да компензују губитке испитиваног једињења од интереса током сваке појединачне анализе.

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Након тога у узорке воде додата је смеша сурогат стандарда. Екстракција микрополутаната извршена је течно-течном екстракцијом коришћењем DCM као екстракционог растварача. Екстракција је извршена у два циклуса са 100 ml DCM у првом кругу екстракције и са 50 ml DCM у другом кругу екстракције у трајању од 10 мин. (ручним мућкањем). Екстракти су спојени и пропуштени кроз колону са анхидрованим натријум-сулфатом ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Након тога, обезводњени екстракти концентрисани су на вакуум упаривачу до запремине од 5 ml. Извршена је замена растварача из екстракционог растварача (DCM) у хексан додавањем 20 ml хексана у упарени екстракт DCM. Затим је раствор хексана, у којем су се налазила једињења од интереса, упарен на крајњу запремину од 1 ml квантитативним преношењем у виал (2 ml и истовременим упаравањем у струји азота (чистоће 3.5). Пре инструменталне анализе у екстракте је додата смеша унутрашњих стандарда.



Слика 8. Шематски приказ екстракције једињења од интереса из воде

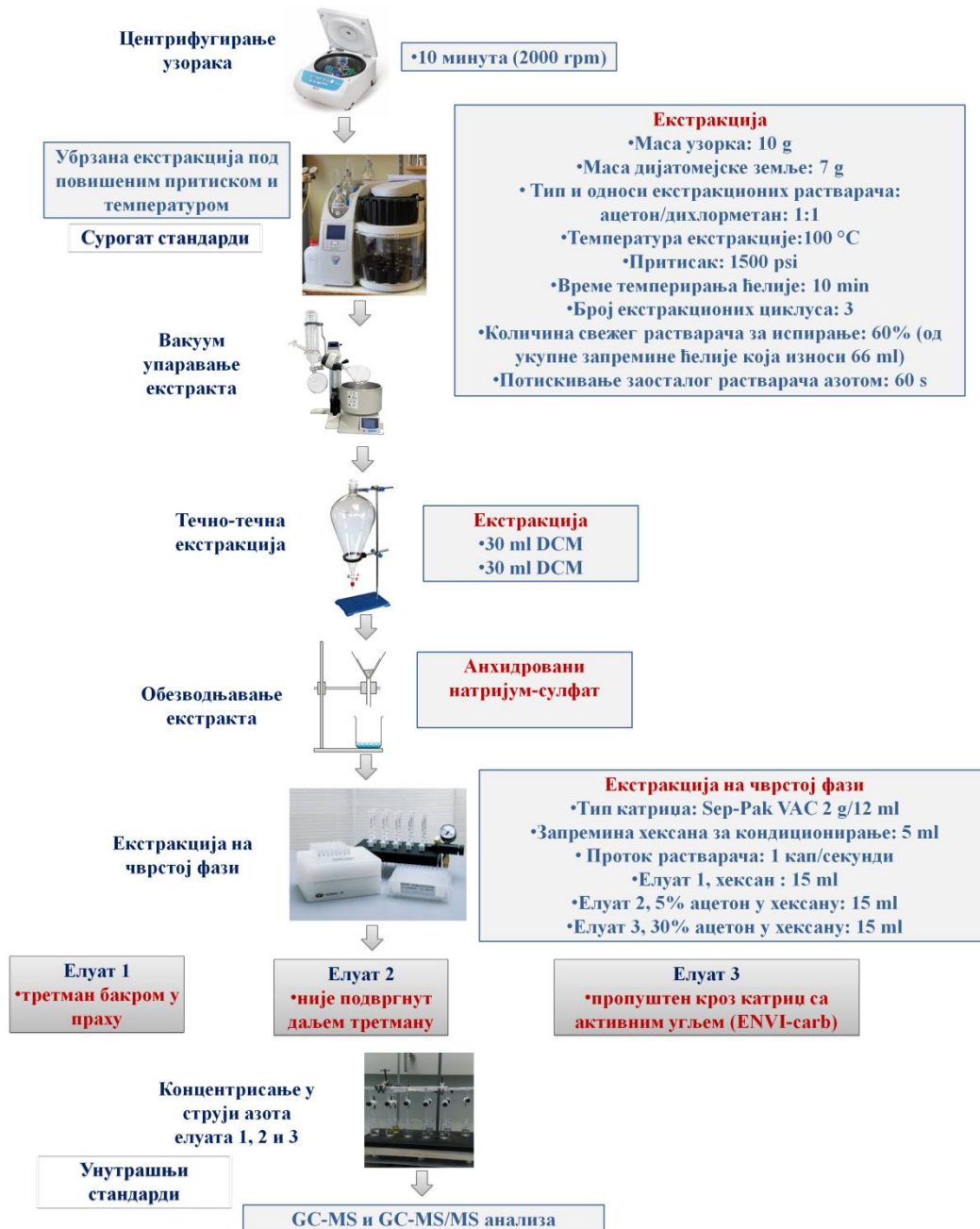
### 3.4. Припрема узорака седимента за анализу органских микрополутаната

Припрема узорака седимента за анализу микрополутаната (слика 9) извршена је према методи Kadokami и сар. (2012).<sup>74</sup> Пре екстракције вишак воде присутне у седименту уклоњен је центрифугирањем седимента у трајању од 10 минута (2000 rpm, Thermo Fisher Scientific, Osterode, Немачка). Екстракција је затим настављена применом убрзане екстракције под повишеним притиском и температуром употребом ASE 350 екстрактора (Dionex, Thermo Fisher Scientific, САД). Десет грама влажног седимента измешано је са 7 g дијатомејске земље у чаши од 100 ml. Након тога у узорак је додата смеша сурогат стандарда. Узорак је квантитативно пренет у ћелију од нерђајућег челика запремине 66 ml на чије је перфорирано дно претходно постављен одговарајући стаклени филтер. Слободан простор изнад узорка и врха екстракционе ћелије испуњен је дијатомејском земљом. Након тога, извршена је екстракција узорка седимента према описаним параметрима ASE како следи. За екстракцију једињења од интереса употребљена је смеша растварача DCM и ацетона у односу 1:1. Време екстракције подешено је на 30 мин. на температури од 100 °C и притиску од 1500 psi. Пре почетка екстракције, екстракциона ћелија са узорком остављена је довољно дуго (10 мин.) у ASE да би се целокупни садржај из ћелије (узорак и дијатомејска земља) загрејали на задату температуру екстракције. ASE екстрактор нуди могућност вишециклусне екстракције свежим растварачем. Екстракција је извршена у три циклуса коришћењем нове количине свежих растварача у сваком од циклуса екстракције. По завршетку трећег циклуса, у ћелију је унета нова количина растварача, 60% од запремине ћелије ради испирања, тј. квантитативног преношења евентуално заосталих једињења од интереса. Након екстракције, садржај из екстракционе ћелије (узорак и дијатомејска земља) продуваван је инертним гасом (азотом) у трајању од 60 секунди у циљу потискивања заосталог растварача из узорка у прихватну посуду (боца запремине 250 ml) у коју је претходно потиснут екстракциони растварач сваког појединачног циклуса. Запремина екстракта износила је око 100 ml. Наиме, како је запремина ћелије 66 ml, ова запремина се распоређује на три идентичне запремине од по 22 ml за сваки циклус екстракције. Додатно, узорак је након екстракције испран са новом количином свежег растварача у количини од 60% од запремине ћелије (приближно 40 ml) што укупно износи око 110 ml крајњег екстракта.



У следећем кораку вршена је течно-течна екстракција екстракта добијеног ASE екстракцијом. Екстракт је упарен на приближно 10 ml на ротационом вакуум упаривачу. У тако упарени екстракт одмерено је 200 ml 5%-ног натријум хлорида. Након течно-течне екстракције мућкањем са 30 ml DCM у трајању од по 2 минуте, органски слој (DCM) је испуштен у прихватни суд. Екстракција је поновљена новом свежеом количином DCM. Екстракти DCM спојени су и пропуштени кроз слој  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  у циљу уклањања евентуално присутне воде. Екстракт је затим упарен на ротационом вакуум упаривачу на запремину од приближно 10 ml. Током ове процедуре извршена је замена растварача (DCM) са једињењима од интереса у хексан. Након тога, узорак је упарен на приближну запремину од 1 ml на ротационом вакуум упаривачу.

Екстракт је затим пречишћаван колонском хроматографијом. Вршено је пречишћавање екстракта на силика гел катрицу (Sep-Pak VAC 2 g/12 ml). Колона за екстракцију на чврстој фази претходно је кондиционирана пропуштањем 5 ml хексана. Током кондиционирања колоне као и наношења узорака и елуирања једињења, брзина протока подешена је на приближно 1 кап по секунди. Након кондиционирања колоне и наношења екстракта на колону, извршено је елуирање употребом растварача различите поларности. Елуирање је извршено са 15 ml чистог хексана (елуат 1), 15 ml 5%-ног раствора ацетона у хексану (елуат 2) и са 15 ml 30%-ног ацетона у хексану (елуат 3). Елуат 1 затим је третиран бакром у праху са циљем уклањања сумпора. Елуат 2 није подвргнут даљем пречишћавању, док је елуат 3 пропуштен кроз катриц са активним угљем (ENVI-carb) у циљу уклањања неиспарљивих пигмената. Присуство сумпора и пигмената у екстрактима неповољно утичу на гаснохроматографску анализу (доведе и до оштећења колоне за гасну хроматографију). Из тог разлога било је неопходно уклонити присутни сумпор и пигменте из крајњих екстраката. Садржаји сва три елуата концентрисани су на запремину од 1 ml након чега су додати интерни стандарди.



Слика 9. Шематски приказ екстракције једињења од интереса из седимента

Садржај воде у седименту одређен је сушењем 10 g седимента у три понављања на 100 °C у трајању од 2 h и одређивањем губитка масе узорка пре и после сушења.<sup>69</sup>

### 3.5. Инструментална анализа

Инструментална анализа 940 органских једињења извршена је на гасном хроматографу са масеним анализатором (GC-MS) произвођача QP2010 Plus, Shimadzu, Кјото, Јапан, док је анализа постојаних органских једињења (органохлорни пестициди и полихлоровани бифенили) извршена на гасном хроматографу са троструким масеним анализатором (GC-MS/MS). GC-MS анализа извршена је у SIM (енгл. single ion monitoring) и TIM (енгл. total ion monitoring) моду. ОCP и PCB анализирани су GC-MS-MS инструменталном техником у SRM (енгл. single reaction monitoring) моду из разлога што GC-MS/MS инструментална техника пружа могућност квантификације једињења од интереса присутних у нижим концентрацијама у поређењу са GC-MS техником. Нека од испитиваних једињења анализирана су применом GC-MS и GC-MS-MS техника. Како је анализа применом GC-MS рађена у SIM и TIM моду, постојали су случајеви квантификације једињења од интереса у испитиваном узорку са свим примењеним модovima (SIM, TIM и SRM). У таквим случајевима, концентрација једињења од интереса у матриксу површинске воде или седимента приписана је следећим редом: резултат добијен GC-MS/MS (SRM мод), GC-MS (SIM мод) и на крају GC-MS (TIM мод). Метода заснована на аутоматској идентификацији и квантификацији једињења од интереса гасном хроматографијом (AIQS-DB GC-MS) састоји се из базе података за укупно 940 једињења. У табелама 8 и 9 дати су инструментални параметри GC-MS и GC-MS/MS, редом.

**Табела 8. GC–MS инструментални услови**

| Параметар   | Објашњење   |
|---|---|
| Тип колоне  | Капиларна колона J&W DB-5 ms (5% фенил-95% метилсиликон), дужина 30 m, унутрашњи пречник 0.25 mm, дебљина филма 0.25 µm |
| Температура ињектора                              | 250 °C  |
| Температура трансфер линије                       | 300 °C  |
| Температурни програм колоне                       | Почетна температурна 40 °C, 2 min., 8 °C/min до 310 °C, 5 min.  |
| Температура јонског извора                        | 250 °C  |
| Начин ињектирања узорка                           | „splitless“ <sup>22</sup>   |
| Гас носач/проток                                  | Хелијум (He) / 1 ml/min (одржавање константног протока)   |
| Јонизациони извор                                 | EI (енгл. electron impact) <sup>23</sup>  |
| Мод анализе                                       | SIM/TIM   |
| Опсег маса које се анализирају (енгл. scan range) | од 45 amu до 600 amu  |
| Брзина анализе (енгл. scan rate)                  | 0.3 s/scan  |

**Табела 9. GC–MS/MS инструментални услови**

| Параметар   | Објашњење   |
|---|---|
| Тип колоне  | Капиларна колона J&W DB-5 ms (5% фенил-95% метилсиликон), дужина 30 m, унутрашњи пречник 0.25 mm, дебљина филма 0.25 µm |
| Температура ињектора                              | 250 °C  |
| Температура трансфер линије                       | 300 °C  |
| Температурни програм колоне                       | Почетна температурна 40 °C, 2 min., 8 °C/min до 310 °C, 5 min.  |
| Температура јонског извора                        | 200 °C  |
| Начин ињектирања узорка                           | „splitless“   |
| Гас носач/проток                                  | Хелијум (He) / 1 ml/min (одржавање константног протока)   |
| Јонизациони извор                                 | EI  |
| Мод анализе                                       | SRM   |
| Опсег маса које се анализирају (енгл. scan range) | од 45 amu до 600 amu  |
| Брзина анализе (енгл. scan rate)                  | 0.3 s/scan  |

<sup>22</sup> Начин ињектирања узорка у којем се целокупна запремина ињектираног узорка уноси у хроматографску колону. Примењује се код анализе једињења у траговима.

<sup>23</sup> EI (енгл. electron impact) јонизација представља „фрагментисање“ основних молекулских маса једињења на карактеристичне фрагменте (јоне). Примењује се у оквиру гасно-хроматографско-масено-спектрометријских инструменталних техника.

### 3.6. Контрола квалитета примењених аналитичких метода

С циљем смањења могућности да дође до контаминације узорака, током саме припреме воде или седимента и током анализе једињења од интереса, посебна пажња била је усмерена на адекватну припрему лабораторијског посуђа као и самих инструмената. Стаклено посуђе, прибор коришћен за узорковање, итд., опрани су млаком водом уз употребу детерџента, затим испрани чесменском и дејонизованом водом и водом високог степена чистоће. Вода високог степена чистоће додатно је пречишћена течном-течном екстракцијом са хексаном (високе чистоће). Након тога, лабораторијско посуђе додатно је испрано са два органска растварача различитих поларности, ацетоном и хексаном. У циљу избегавања тзв. секундарне контаминације узорака, првенствено естрима фталне киселине, употреба пластичних материјала како за узорковање тако и током саме припреме узорака сведена је на минимум.

Контрола квалитета анализе састојала се из анализе слепе пробе, поновљивости у оквиру једног дана (енгл. *intraday precision*), као и поновљивости анализе у оквиру више дана (енгл. *interday precision*). Додатно, додавањем сурогат стандарда у сваки од испитиваних узорака извршен је значајан допринос праћења евентуалних одступања и добијања поузданих резултата. Важно је напоменути да измерене концентрације испитиваних једињења у узорцима воде и седимента нису кориговане за одређену ефикасност одговарајућег једињења. Додатно, квантификована вредност једињења од интереса у испитиваним матриксама умањена је за вредност тог једињења квантификованог у слепој проби.

### 3.7. Процена еколошког ризика

**Процена еколошког ризика** на присуство загађујућих једињења у **површинским водама** извршена је према смерницама ЕМЕА (енгл. *European Medicines Agency*)<sup>28</sup> израчунавањем тзв. доприноса сваког квантификованог једињења (енгл. *risk quotients, RQ*).

Допринос ризику (*RQ*) израчунат је као количник измерене концентрације једињења у животној средини (води) и предвиђене концентрације без ефеката ( $\mu\text{g/l}$ ) (енгл. *Predicted No-Effect Concentration, PNEC*) (једначине 4 и 5).

$$RQ = \frac{MEC}{PNEC} \quad (4)$$

$$PNEC = \frac{ChV}{AF} \quad (5)$$

где MEC (енгл. measured environmental concentration of individual compound) представља измерену концентрацију једињења на датој локацији ( $\mu\text{g/l}$ ), ChV (енгл. the fish chronic value obtained from the PBT Profiler (<http://www.pbtprofiler.net/>)) представља граничну вредност концентрације једињења од интереса за хроничну токсичност риба,  $\mu\text{g/l}$ . AF (енгл. assessment factor) представља фактор процене који служи да моделу да додатну „сигурност“ при процени ризика. У овој студији коришћена је вредност од 100 за AF фактор.<sup>138</sup>

Уколико је вредност израчунатог доприноса ризику одређеног једињења већа од јединичне вредности ( $RQ > 1$ ), сматра се да постоји еколошки ризик услед присуства тог једињења у животној средини. Вредности доприноса ризику мање од јединичне вредности не представљају ризик по животну средину.<sup>126</sup>

Сумирањем доприноса ризика за свако квантификовано једињење на датој локацији долази се до новог фактора ризика познатог под називом хазардни индекс (енгл. hazard index, HI) (једначина 6). Тумачење овог укупног ризика исто је као и тумачење RQ индекса.

$$\text{еколошки RI} = RQ_1 + RQ_2 + RQ_3 + RQ_n \quad (6)$$

У циљу **процене еколошког нивоа оптерећености животне средине** постојаним органским једињењима (ПАХ, РСВ, ОСР) присутним у узорцима **седимента**, измерене концентрације на свакој појединачној локацији упоређене су са одговарајућом регулативом која се односи на седимент као матрикс (енгл. Sediment quality guidelines (SQGs)) предложене од стране Департмана за заштиту животне средине Флориде.<sup>139,140</sup> Такође, резултати су поређени и са *Уредбом о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово*

достизање.<sup>45</sup> Ради процене степена загађености седимета примењене су следеће граничне вредности:

- Приступ који указује на опсег штетног ефекта (енгл. the effects range approach, ERA) који обухвата низак ризик (енгл. the effects range low, ERL) и средњи ниво штетног ризика (енгл. the effects range medium, ERM) (Long and Morgan 1991);<sup>139</sup>
- Приступ који указује на нивое штетног ефекта (енгл. the effects level approach, ELA) који обухвата гранични ниво ефекта (енгл. threshold effect level, TEF) и ниво вероватног ефекта (енгл. probable effect level, PEL) (Smith и сар. 1996).<sup>140</sup>

Додатно, процена утицаја по животну средину извршена је узимајући у обзир измерене концентрације постојаних органских једињења (РАН, РСВ) израчунавањем укупног еквивалента токсичности за сваку групу једињења ( $\sum TEQ_{РАН}$ ,  $\sum TEQ_{РСВ}$ ). Наиме, укупни еквивалент токсичности израчунава се за седам канцерогених РАН (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP и DahA) и 12 РСВ (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 и 189).<sup>12,141,142,143</sup> Такође, укупни еквивалент токсичности прорачунат је за 16 US EPA РАН према једначини 7.

$$\sum TEQ_{РАН/РСВ} = \sum C_i \times TEF_i \quad (7)$$

где  $C_i$  представља појединачну измерену концентрацију сваког постојаног једињења ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ),  $TEF_i$  токсични еквивалентни фактор који је код РАН израчунат у односу на BaP док код РСВ прорачун се своди на израчунавање токсичног еквивалент фактора у односу на 2,3,7,8-тетрахлородибензодиоксина (2,3,7,8-TCDD) (табела 10).<sup>143,144</sup>

**Табела 10.** Токсични еквивалентни фактори (TEF) коришћени приликом израчунавања укупног еквивалента токсичности<sup>143,144</sup>

| Једињење | Токсични еквивалентни фактор (TEF) | Једињење | Токсични еквивалентни фактор (TEF) |
|----------|------------------------------------|----------|------------------------------------|
| Nap      | 0,001                              | BbF      | 0,1                                |
| Pyr      | 0,001                              | BkF      | 0,1                                |
| Pha      | 0,001                              | InP      | 0,1                                |
| Flo      | 0,001                              | BaP      | 1                                  |
| Fla      | 0,001                              | DahA     | 1                                  |
| Acy      | 0,001                              | PCB 77   | 0,0001                             |
| Ace      | 0,001                              | PCB 105  | 0,00003                            |
| BghiP    | 0,01                               | PCB 118  | 0,00003                            |
| Ant      | 0,01                               | PCB 156  | 0,00003                            |
| Chr      | 0,01                               | PCB 167  | 0,00003                            |
| BaA      | 0,1                                | PCB 126  | 0,1                                |

### 3.8. Процена ризика по здравље људи

Процена ризика по здравље људи извршена је према смерницама препорученим од стране Америчке агенције за заштиту животне средине.<sup>27</sup> Канцерогени и неканцерогени ризик је процењен на основу измерених концентрација једињења од интереса у узорцима воде са одабраних локација. Неканцерогени ризик израчунат је проценом хазардног доприонса (енгл. hazard quotients, HQ) за свако измерено једињење као и хазардног индекса (енгл. hazard index, HI) који представља суму HQ сваког од измерених једињења са испитиване локације. Поред неканцерогеног, такође је израчунат и канцерогени ризик. За



прорачун поменутих ризика (канцерогени и неканцерогени) коришћена су два од три могућа начина излагања одрасле особе једињењима присутним у узорцима воде: контакт са токсичним једињењима преко коже и њихово уношење случајним гутањем воде. Трећи начин излагања човека штетним једињењима путем инхалације није узет у процену ризика јер се значајне количине штетних једињења услед контакта људи са површинском (речном) водом не могу унети. Додатно, сличан приступ у процени канцерогеног и неканцерогеног ризика по здравље људи примењен је и у другим студијама које су разматрале потенцијални ризик по здравље људи услед присуства штетних једињења у узорцима животне средине, конкретно у површинској води (Chen et al. 2015; Sarría-Villa et al. 2016).<sup>125,145</sup> Једначине које су биле коришћене за прорачун ризика представљене су како следи (једначине 8 до 13).<sup>27</sup>

$$DAD_{\text{контакт преко коже}} = \frac{C_w \times CF \times SA \times K_p \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (8)$$

$$CDI_{\text{случајним гутањем воде}} = \frac{C_w \times IR_w \times ET \times EF \times ED \times CF}{BW \times AT} \quad (9)$$

$$HQ_{\text{дермални или гутањем}} = DAD_{\text{дермални}} \text{ или } CDI_{\text{гутањем}} / RfD_{\text{дермални контакт или гутање воде}} \quad (10)$$

$$HI_{\text{дермални или гутањем}} = \sum_{i=1}^n HQ_{\text{дермални или гутањем}} \quad (11)$$

$$CR_{\text{дермални или гутањем}} = DAD_{\text{дермални}} \text{ or } CDI_{\text{гутањем}} \times SF_{\text{дермални или гутањем}} \quad (12)$$

$$TLCR = CR_{\text{дермални}} + CR_{\text{гутањем}} \quad (13)$$

где је CDI (енгл. chronic daily ingestion,  $CDI_{ing}$ ) дневни унос једињења од интереса који може да испоље хроничну токсичност, mg/kg/d; DAD (енгл. dermal adsorbed dose,  $DAD_{der}$ ) количина адсорбованог једињења кроз кожу, mg/kg/d;  $C_w$  (енгл. concentration of micropollutant in water) концентрација једињења од интереса у води, mg/l;  $IR_w$  (енгл., ingestion rate of the water) дневни унос воде случајним гутањем, l/d, EF (енгл. exposure frequency) учесталост излагања, d/year, ED (енгл. exposure duration) временски период

излагања,  $g/d$ ; BW (енгл. body weight) средња телесна маса становништва за које се врши прорачун,  $kg$ ; AT (енгл. average time) број дана изложености,  $d$ ; SA (енгл. surface area of the skin that contacts the water) површина коже која долази у контакт са водом,  $cm^2$ ;  $K_p$  (енгл. dermal permeability coefficient) коефицијент пермеабилности коже,  $dm/h$ ; ET (енгл. exposure time for dermal contact) време изложености по дану,  $h/d$ ; CF (енгл. conversion factor) фактор конверзије јединица који износи  $10^{-6}$ .

CR (енгл. cancer risk) је канцерогени ризик услед контакта преко коже или гутања воде загађене једињењима која су испитивана у овом истраживању а која су квантификована у води. SF (енгл. slope factor) је фактор прерачунавања за одређено једињење,  $kg\ d/mg$ , RfD (енгл. reference dose) је „доза“ једињења која не представља штетан ефекат по организам током дужег временског периода излагања,  $mg /kg\ d$ . TLCR (енгл. total lifetime carcinogenic risk) је укупни канцерогени ризик изражен као збир канцерогених ризика услед дермалног контакта и гутања воде. У табели 11 приказани су параметри коришћени за процену ризика по здравље људи.

Како у US EPA протоколу не постоји податак за референтну дозу услед дермалног контакта са матриксом који се испитује (вода), US EPA развила је процедуру за екстраполацију оралне референтне дозе ( $RfD_o$ ) у дермалну референтну дозу ( $RfD_{ABS}$ ). Дермална референтна доза ( $mg/kg/d$ ) израчунава се према следећој једначини (једначина 14).

$$RfD_{ABS} = RfD_{oral} \times ABS_{GI} \quad (14)$$

У једначини 14,  $ABS_{GI}$  (енгл. gastro-intestinal absorption factor) представља бездимензиони гастроинтестинални апсорпциони фактор. Слично као и са дермалном референтном дозом, према препорукама US EPA, дермални фактор нагиба (енгл. dermally adjusted slope factor,  $SF_{ABS}$ ) неопходно је прерачунати коришћењем једначине 15.

$$SF_{ABS} = SF_o / ABS_{GI} \quad (15)$$

**Табела 11.** Параметри коришћени за процену ризика (канцерогеног и неканцерогеног) по здравље људи (USEPA 2004, 2011, 2017)<sup>27</sup>

| Параметар  |                                 | Јединица        | Одрасли   | Референца               |
|--|---------------------------------|-----------------|---|-------------------------|
| BW (Body weight)                                 | Телесна маса                    | kg              | 70  | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| AT (Average time)                                | Време изложености               | d               | 25550<br>(канцерогени);<br>10950<br>(неканцерогени) | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| EF (Exposure frequency)                          | Учесталост излагања             | d/god           | 350   | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| ED (Exposure duration)                           | Дужина трајања                  | god             | 30  | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| ET (Exposure time)                               | Време изложености               | h/god           | 0,75  | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| CF (Conversion factor)                           | Фактор конверзије               |                 | 10 <sup>-3</sup>                                    | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| SA (Exposed skin area)                           | Изложена површина коже          | dm <sup>2</sup> | 180   | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| Cw (Concentration in water)                      | Концентрација једињења у води   | mg/l            | специфична за сваку локацију                        | табела 12               |
| RfD <sub>o</sub> (Oral reference dose)           | Орална референтна доза          | mg/kg /d        | специфична за свако једињење                        | EPA 2017 <sup>146</sup> |
| SF <sub>o</sub> (Oral carcinogenic slope factor) | Канцерогени фактор              | kg d /mg        | специфична за свако једињење                        | EPA 2017 <sup>146</sup> |
| IR <sub>water</sub> (Water ingestion rate)       | Унос воде гутањем               | l/d             | 0,021   | EPA 2011 <sup>27</sup>  |
| Kp (Dermal permeability coefficient)             | Коефицијент пермеабилности коже | dm/h            | специфичан за свако једињење                        | EPA 2011 <sup>27</sup>  |

### 3.9. Примена географског информационог система

У циљу ефикасног представљања података и сагледавања просторне расподеле измерених једињења, примењен је географско информациони систем (енгл. Geographic Information System, GIS). GIS се ефикасно користи за представљање резултата просторне расподеле различитих врста података укључујући и податке из испитивања које се баве анализом присуства загађујућих једињења у животној средини. Примена GIS на податке прикупљене у оквиру овог истраживања извршена је употребом софтверског пакета ArcGIS верзија 10.5 развијеног од стране ESRI (енгл. Environmental Systems Research Institute). На основу података о присуству загађујућих једињења добијених анализом узорака са одабраних локација, употребом ArcGIS софтверског пакета омогућена је интерполација концентрација измерених једињења на локацијама где није извршено узорковање. Просторна интерполација извршена је коришћењем методе енгл. inverse distance weighting, IDW. Овакав начин представљања података примењен је у бројним истраживањима која су се бавила истом или сличном тематиком.<sup>55,134,147,148</sup> IDW метода заснована је на претпоставци да током интерполације података (претпостављање концентрације једињења на местима на којима није извршено узорковање и анализа) у оквиру одређених тачака вредности (концентрације загађујућих једињења) које су међусобно просторно блиске имају већи значај за интерполацију података на блиским локацијама на којима није извршено узорковање и анализа у поређењу са удаљеним локацијама на којима је извршено узорковање. Другим речима, подаци са сваке локације на којој је извршено узорковање могу бити коришћени за интерпретацију података у својој околини с тим да значајност података дате локације опада повећавањем удаљености од исте. Математичка једначина 16 описује претходно наведено.

$$Z(x) = \frac{\sum_{i=1}^n w_i Z_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (16)$$

где је  $Z(x)$  претпостављена вредност концентрације на одређеној локацији (нпр. географској ширини и дужини),  $Z_i$  измерена вредност на локацији на којој је извршено

узорковање и анализа,  $d_i$  раздаљина између претпостављене и реалне локације ( $i$ ),  $w_i$  тежински коефицијент  $i$ -тог податка тј. јачина повезаности (енгл. weight assigned to point  $i$ ).<sup>55,134</sup> Већа вредност за параметар  $p$  омогућава већи утицај локације са реалним подацима на оближње локације на које се претпостављају (интерполацијом) вредности датих једињења. За просторно представљање резултата коришћене су суме измерених концентрација анализираних једињења.

### 3.10. Статистичка обрада података

Дескриптивна статистика, која укључује приказ средњих вредности измерених једињења на одабраним локацијама, медијане, минималне и максималне измерене концентрације, итд., израчуната је коришћењем енгл. Microsoft Excel 2007 (Microsoft Office). Анализа главних компоненти (енгл. principal component analysis, PCA) као и кластер анализа (анализа груписања) (енгл. cluster analysis, CA) коришћене су за статистичку обраду података у оквиру програма енгл. DEL 13.2 Statistica (Тулса, САД). Пре саме статистичке обраде, подаци тј. концентрације измерених једињења логаритмовани су у циљу добијања симетричне дистрибуције података (нормалне расподеле). За једињења чије су концентрације појединачних једињења биле испод граница детекције методе, за статистичку обраду података за концентрације тих једињења узимане су вредности половине МДК.

**Анализа главних компоненти** примењена је за идентификацију потенцијалних извора загађења измерених загађујућих једињења у узорцима воде и седимента. Једињења су груписана према својим физичко-хемијским особинама, односно групама једињења којима припадају. На пример РАН показују сличан хемијски састав (кондензовани ароматични прстенови), а једињења која показују инсектицидна, фунгицидна својства груписана су у пестициде. Разврставањем измерених једињења у класе којима припадају, селектовано је укупно дванаест група:

- Дезифицијенси;
- Интермедијери у органској синтези;
- Пестициди,

- Једињења која се излучују из гума,
- Једињења која улазе у састав препарата за личну хигијену,
- Фитостероли,
- Холестерол,
- Зоостероли,
- Једињења која улазе у састав пластике,
- Полициклични ароматични угљоводоници,
- Метил естри масних киселина,
- Полихлоровани бифенили.

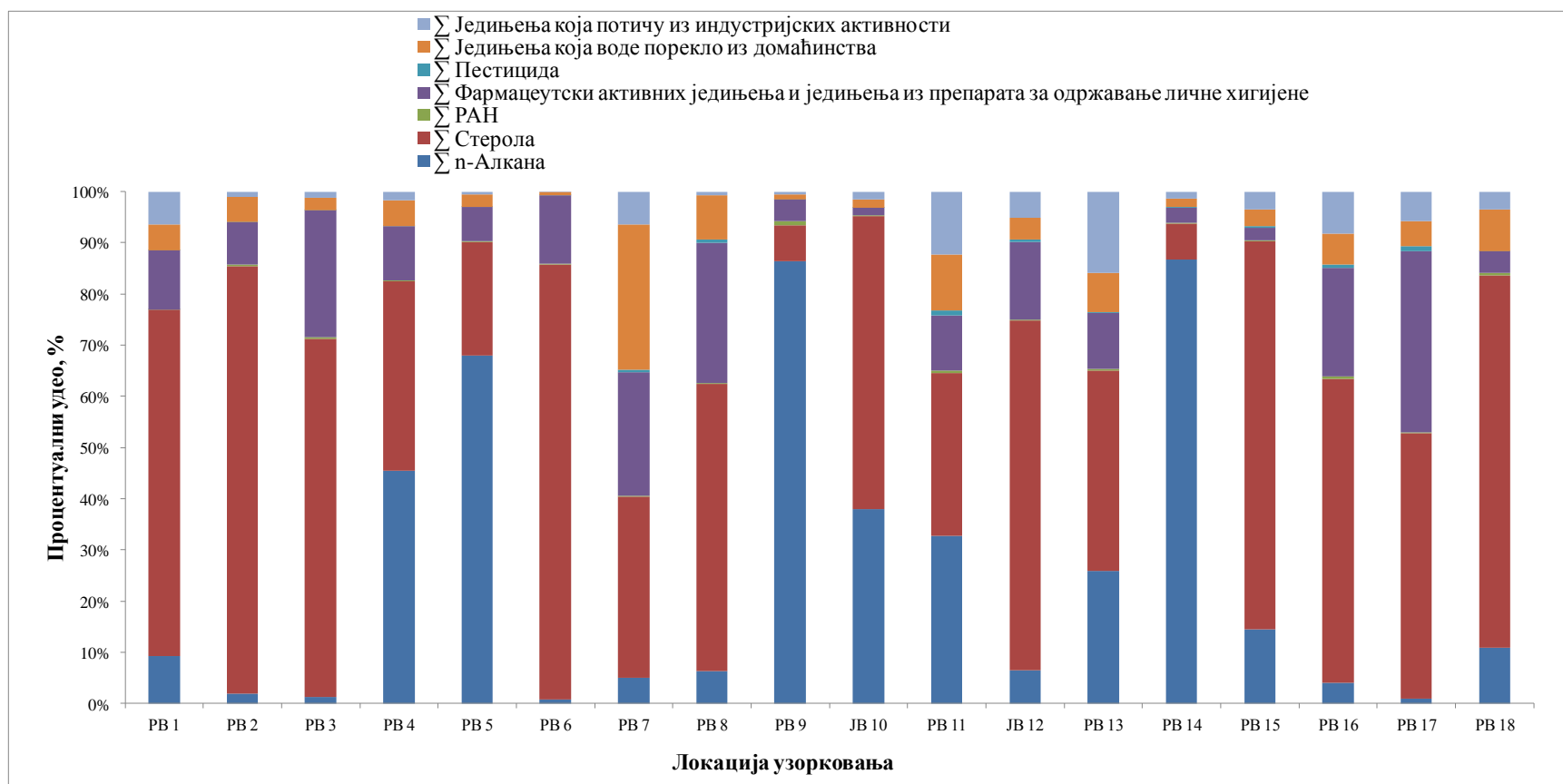
## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. Микрополутанти у површинским водама

У Табели 12 приказани су резултати анализе испитиваних садржаја загађујућих једињења у укупно осамнаест композитних узорака површинске воде – 16 узорака речне и 2 узорка језерске воде. Резултати су приказани за свако измерено једињење као и средње вредности и медијане измерених вредности једињења на испитиваним локацијама заједно са учесталосту појављивања, минималним и максималним измереним концентрацијама. Квантификовано је укупно 127 једињења у барем једном испитиваном узорку од укупно 940 анализираних што чини 13% од укупног броја једињења која су у базама GC-MS и GC-MS/MS.<sup>8,32</sup> Измерена једињења могу се поделити у неколико класа на основу сличности по физичко-хемијских особина (нпр. PAH) или на основу примене (нпр. пестициди). Измерена једињења припадају следећим класама:

- Једињења која се користе у индустрији при производњи различитих материјала и хемијских препарата (учествују у реакцијама органске синтезе) међу њима и полихлоровани бифенили;
- Пестициди;
- Полициклични ароматични угљоводоници;
- Једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију;
- Фармацеутски активна једињења;
- Стероли;
- n-Алкани.

Допринос сваке од наведених група једињења у укупној концентрацији једињења измерених на свакој од испитиваних локација приказан је на слици 10.



Слика 10. Допринос измерених група једињења за сваку анализирану локацију



Табела 12. Резултати измерених загађујућих једињења у узорцима површинских вода

| Редни број | Име        | Класа    | PВ 1  | PВ 2  | PВ 3  | PВ 4  | PВ 5  | PВ 6  | PВ 7  | PВ 8  | PВ 9  | ЈВ 10 | PВ 11 | ЈВ 12 | PВ 13 | PВ 14 | PВ 15 | PВ 16 | PВ 17 | PВ 18 | Учесталост, % | Средња вредност, (µg/l) | Медијана, (µg/l) | Мин., (µg/l) | Макс., (µg/l) |       |      |
|------------|------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------------|------------------|--------------|---------------|-------|------|
| 1.         | n-C9H20    | n-Алкани | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,72  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 6             | 0,722                   | 0,722            | 0,722        | 0,722         |       |      |
| 2.         | n-C10H22   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,13  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 1,126            | 1,126        | 1,13          | 1,13  |      |
| 3.         | n-C11H24   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,32  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 1,315            | 1,315        | 1,32          | 1,32  |      |
| 4.         | n-C12H26   |          | н.к.  | н.к.  | 0,027 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,01  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 0,006                   | 17               | 0,680        | 0,027         | 0,006 | 2,01 |
| 5.         | n-C13H28   |          | 0,022 | н.к.  | 0,071 | 0,016 | 0,01  | н.к.  | 0,009 | 0,051 | 2,50  | 0,032 | 0,01  | н.к.  | 0,001 | н.к.  | 0,012 | 0,003 | н.к.  | 0,024 | 72            | 0,212                   | 0,016            | 0,001        | 2,50          |       |      |
| 6.         | n-C14H30   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,83  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 2,831            | 2,831        | 2,83          | 2,83  |      |
| 7.         | n-C15H32   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,10  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 3,105            | 3,105        | 3,10          | 3,10  |      |
| 8.         | n-C16H34   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,27  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 1,266            | 1,266        | 1,27          | 1,27  |      |
| 9.         | n-C17H36   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 4,88  | 0,456 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 11                      | 2,666            | 2,666        | 0,456         | 4,88  |      |
| 10.        | n-C18H38   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,896 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 0,896            | 0,896        | 0,896         | 0,896 |      |
| 11.        | n-C19H40   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,030 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,23  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 11                      | 1,631            | 1,631        | 0,030         | 3,23  |      |
| 12.        | n-C20H42   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,48  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 2,475            | 2,475        | 2,48          | 2,48  |      |
| 13.        | n-C21H44   |          | 0,105 | 0,244 | 0,074 | 0,327 | 0,044 | 0,046 | 0,090 | 0,151 | 4,97  | 0,264 | 0,189 | 0,063 | 0,166 | 0,046 | 0,163 | 0,058 | н.к.  | 0,059 | 94            | 0,415                   | 0,105            | 0,044        | 4,97          |       |      |
| 14.        | n-C22H46   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,75  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 6                       | 3,746            | 3,746        | 3,75          | 3,75  |      |
| 15.        | n-C23H48   |          | н.к.  | 0,522 | 0,100 | 0,311 | 0,105 | 0,01  | н.к.  | 0,01  | 6,47  | 0,238 | 0,034 | 0,010 | 0,035 | 0,374 | 0,097 | 0,013 | н.к.  | н.к.  | 78            | 0,595                   | 0,098            | 0,005        | 6,47          |       |      |
| 16.        | n-C24H50   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,176 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 5,59  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,532 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 17                      | 2,099            | 0,532        | 0,176         | 5,59  |      |
| 17.        | n-C25H52   |          | н.к.  | 0,198 | 0,040 | 1,12  | 0,577 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 5,30  | 0,817 | 0,239 | 0,150 | 0,227 | 1,96  | 0,407 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 61            | 1,003                   | 0,407            | 0,040        | 5,30          |       |      |
| 18.        | n-C26H54   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,29  | 0,822 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 5,87  | 0,710 | 0,012 | н.к.  | н.к.  | 2,34  | 0,219 | н.к.  | н.к.  | 0,017 | 44            | 1,410                   | 0,766            | 0,012        | 5,87          |       |      |
| 19.        | n-C27H56   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,04  | 0,879 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,71  | 0,504 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,80  | 0,047 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 33            | 1,331                   | 0,962            | 0,047        | 3,71          |       |      |
| 20.        | n-C28H58   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,08  | 1,097 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,72  | 0,540 | 0,011 |       | 0,021 | 1,81  | 0,149 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 44            | 1,055                   | 0,812            | 0,011        | 3,72          |       |      |
| 21.        | n-C29H60   |          | н.к.  | 0,076 | н.к.  | 0,892 | 1,15  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,44  | 0,373 | 0,121 | н.к.  | н.к.  | 1,42  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 39            | 1,068                   | 0,892            | 0,076        | 3,44          |       |      |
| 22.        | n-C30H62   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,467 | 0,674 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,45  | 0,222 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,826 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 28            | 0,928                   | 0,674            | 0,222        | 2,45          |       |      |
| 23.        | n-C31H64   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,197 | 0,266 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 1,95  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,217 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 22            | 0,658                   | 0,241            | 0,197        | 1,95          |       |      |
| 24.        | n-C32H66   |          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,385 | 0,559 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,06  | 0,175 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,486 | 0,081 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 33            | 0,624                   | 0,436            | 0,081        | 2,06          |       |      |
| 25.        | n-C33H68   |          | 0,046 | н.к.  | 0,027 | 0,076 | 0,095 | 0,034 | 0,013 | 0,020 | 1,50  | 0,048 | 0,092 | 0,032 | 0,022 | 0,309 | 0,023 | 0,020 | 0,014 | 0,449 | 94            | 0,166                   | 0,034            | 0,013        | 1,50          |       |      |
|            | Σ n-алкана | 0,173    | 1,04  | 0,339 | 7,42  | 6,27  | 0,088 | 0,113 | 0,227 | 77,1  | 4,38  | 0,706 | 0,255 | 0,472 | 12,1  | 1,20  | 0,094 | 0,014 | 0,554 |       | 6,25          | 0,513                   | 0,014            | 77,1         |               |       |      |

Табела 12. наставак

| Редни број | Име                                   | Класа   | PВ 1  | PВ 2  | PВ 3  | PВ 4  | PВ 5  | PВ 6  | PВ 7  | PВ 8  | PВ 9  | ЈВ 10 | PВ 11 | ЈВ 12 | PВ 13 | PВ 14 | PВ 15 | PВ 16 | PВ 17 | PВ 18 | Учесталост, % | Средња вредност, (µg/l) | Медијана, (µg/l) | Мин., (µg/l) | Макс., (µg/l) |       |
|------------|---------------------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|-------------------------|------------------|--------------|---------------|-------|
| 26.        | Холестан                              |         | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,148 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 6             | 0,148                   | 0,148            | 0,148        | 0,148         |       |
| 27.        | Копростанол                           | Стероли | н.к.  | 10,2  | 3,31  | 0,148 | н.к.  | 0,089 | н.к.  | 0,038 | 0,430 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,032 | н.к.  | 0,254 | 0,084 | н.к.  | 50            | 1,622                   | 0,148            | 0,032        | 10,21         |       |
| 28.        | Епикопростанол                        |         | н.к.  | 4,21  | 1,03  | 0,05  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,148 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,069 | н.к.  | н.к.  | 28            | 1,103                   | 0,148            | 0,050        | 4,21          |       |
| 29.        | Холестерол                            |         | 0,744 | 10,5  | 4,38  | 2,03  | 0,794 | 3,53  | 0,555 | 1,14  | 1,95  | 3,21  | 0,297 | 0,780 | 0,383 | 0,540 | 3,21  | 0,550 | 0,288 | 1,30  | 100           | 2,012                   | 0,967            | 0,288        | 10,5          |       |
| 30.        | Копростанон                           |         | 0,010 | 2,21  | 0,625 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 17                      | 0,949            | 0,625        | 0,010         | 2,21  |
| 31.        | Холестанол                            |         | 0,198 | 7,02  | 2,83  | 0,606 | 0,363 | 0,634 | н.к.  | 0,197 | 0,578 | 1,44  | 0,12  | 0,489 | н.к.  | н.к.  | 1,44  | н.к.  | 0,142 | 0,460 | 78            | 1,179                   | 0,534            | 0,123        | 7,02          |       |
| 32.        | Ергостерол                            |         | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,274 | 0,386 | 0,527 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,152 | 0,1   | 0,265 | н.к.  | н.к.  | 0,028 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.          | 39                      | 0,244            | 0,265        | 0,028         | 0,527 |
| 33.        | Кампестерол                           |         | 0,091 | 1,09  | 0,35  | 0,401 | н.к.  | 0,721 | н.к.  | 0,11  | 0,329 | 0,159 | 0,030 | 0,224 | 0,071 | 0,046 | 0,159 | 0,064 | н.к.  | 0,687 | 83            | 0,302                   | 0,159            | 0,030        | 1,09          |       |
| 34.        | Стигмастерол                          |         | н.к.  | 2,98  | 1,05  | 0,377 | н.к.  | 0,341 | н.к.  | н.к.  | 0,369 | 0,660 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,660 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 39            | 0,919                   | 0,660            | 0,341        | 2,98          |       |
| 35.        | 24-Етил копростанол                   |         | н.к.  | 5,12  | 1,97  | 0,118 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,399 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,157 | 0,01  | н.к.  | 33            | 1,296                   | 0,278            | 0,009        | 5,12          |       |
| 36.        | Фукостерол                            |         | 0,066 | 0,30  | 0,439 | 0,59  | 0,179 | 1,34  | 0,06  | 0,070 | 0,332 | 0,133 | 0,064 | 0,354 | 0,077 | 0,070 | 0,073 | 0,052 | 0,033 | 0,419 | 100           | 0,258                   | 0,105            | 0,033        | 1,34          |       |
| 37.        | beta-Ситостерол                       | 0,157   | 2,00  | 1,89  | 1,34  | 0,336 | 1,84  | 0,18  | 0,437 | 1,47  | 0,629 | 0,10  | 0,584 | 0,182 | 0,284 | 0,629 | 0,264 | 0,180 | 0,839 | 100   | 0,741         | 0,510                   | 0,096            | 2,00         |               |       |
| 38.        | Стигмастанол                          | н.к.    | 1,22  | 0,381 | 0,120 | н.к.  | н.к.  | 0,01  | 0,043 | 0,097 | 0,227 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,033 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 44            | 0,266                   | 0,108            | 0,009        | 1,22          |       |
|            | Копростанол/Холестерол                |         | н.к.  | 1,0   | 0,8   | 0,1   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,2   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,1   | н.к.  | 0,5   | 0,3   | н.к.  |               |                         |                  |              |               |       |
|            | Копростанол/(Холестанол + Холестерол) |         | н.к.  | 0,6   | 0,5   | 0,06  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,2   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,20  | н.к.  |       |               |                         |                  |              |               |       |

Табела 12. наставак

| Редни број | Име                      | Класа                                      | PВ 1   | PВ 2   | PВ 3   | PВ 4   | PВ 5   | PВ 6   | PВ 7   | PВ 8   | PВ 9   | ЈВ 10  | PВ 11  | ЈВ 12  | PВ 13  | PВ 14  | PВ 15  | PВ 16  | PВ 17  | PВ 18  | Учесталост, % | Средња вредност, (µg/l) | Медијана, (µg/l) | Мин., (µg/l) | Макс., (µg/l) |
|------------|--------------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|-------------------------|------------------|--------------|---------------|
| 39.        | Нафтаген                 | Полициклични ароматични угљоводоници (РАН) | н.к.   | 0,0041 | 0,0024 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 22            | 0,002                   | 0,002            | 0,001        | 0,004         |
| 40.        | 2-Метил нафтаген         |  | 0,001  | 0,0184 | 0,0088 | 0,0018 | 0,0010 | н.к.   | 0,0015 | 0,0010 | 0,0284 | 0,0017 | 0,001  | 0,001  | 0,001  | 0,001  | 0,0017 | 0,001  | 0,001  | 0,0019 | 94            | 0,004                   | 0,001            | 0,001        | 0,028         |
| 41.        | 2,6-Диметилнафтаген      |  | н.к.   | 0,0607 | 0,0235 | 0,0076 | 0,0053 | 0,0183 | н.к.   | 0,0020 | 0,2121 | 0,0094 | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0066 | 56            | 0,035                   | 0,008            | 0,001        | 0,212         |
| 42.        | 1,3-Диметилнафтаген      |  | н.к.   | 0,0521 | 0,0282 | 0,0100 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,2501 | н.к.   | 0,0025 | 0,0052 | 0,0032 | 0,0026 | н.к.   | 0,0044 | н.к.   | 0,0124 | 56            | 0,037                   | 0,008            | 0,003        | 0,250         |
| 43.        | 1,4-&2,3-Диметилнафтаген |  | н.к.   | 0,0424 | 0,0219 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,1384 | н.к.   | 0,0025 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 22            | 0,051                   | 0,032            | 0,002        | 0,138         |
| 44.        | 1,2-Диметилнафтаген      |  | н.к.   | 0,0219 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,022                   | 0,022            | 0,022        | 0,022         |
|            | ∑ РАН са 2 прстена       |  | 0,001  | 0,1996 | 0,0847 | 0,0194 | 0,0063 | 0,0183 | 0,0015 | 0,0030 | 0,6290 | 0,0121 | 0,0057 | 0,0067 | 0,0041 | 0,0033 | 0,0027 | 0,0052 | 0,0010 | 0,0208 |               |                         |                  | 0,001        | 0,629         |
| 45.        | Аценафтилен              |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0007 | н.к.   | 0,0018 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 11            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,002         |
| 46.        | Аценафтен                |  | н.к.   | 0,0019 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | 0,0032 | 0,0031 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0031 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 28            | 0,002                   | 0,003            | 0,001        | 0,003         |
| 47.        | Флуорен                  |  | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0019 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 11            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,002         |
| 48.        | Фенантрен                |  | н.к.   | 0,0061 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0393 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 11            | 0,023                   | 0,023            | 0,006        | 0,039         |
| 49.        | 2-Метил фенантрен        |  | н.к.   | 0,0052 | 0,0024 | 0,0037 | н.к.   | 0,0012 | н.к.   | н.к.   | 0,0447 | 0,0018 | 0,0013 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0018 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 44            | 0,008                   | 0,002            | 0,001        | 0,045         |
| 50.        | 1-Метил фенантрен        |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0497 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,050                   | 0,050            | 0,050        | 0,050         |
| 51.        | 2-Фенилнафтаген          |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,186  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0031 | н.к.   | н.к.   | 11            | 0,011                   | 0,011            | 0,003        | 0,019         |
|            | ∑ РАН са 3 прстена       |  | н.к.   | 0,0141 | 0,0024 | 0,0037 | н.к.   | 0,0012 | 0,0017 | н.к.   | 0,1591 | 0,0049 | 0,0013 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0049 | 0,0031 | н.к.   | н.к.   |               |                         |                  | 0,001        | 0,159         |
| 52.        | Флуорантен               |  | н.к.   | 0,0034 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0015 | н.к.   | 0,0016 | н.к.   | н.к.   | 0,0066 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 22            | 0,003                   | 0,003            | 0,001        | 0,007         |
| 53.        | Пирен                    |  | н.к.   | 0,0039 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0093 | н.к.   | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | 0,0025 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 22            | 0,004                   | 0,003            | 0,000        | 0,009         |
| 54.        | Кризен & трифенилен      |  | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 11            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,0010        |
|            | ∑ РАН са 4 прстена       |  | н.к.   | 0,0083 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0117 | н.к.   | 0,0018 | н.к.   | н.к.   | 0,0091 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   |               |                         |                  | 0,002        | 0,012         |
| 55.        | Бензо(j&b)флуорантен     |  | н.к.   | 0,001  | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0016 | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | 33            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,002         |
| 56.        | Бензо(k)флуорантен       |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0022 | 0,0026 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0093 | 0,0010 | 0,0010 | н.к.   | 0,0010 | 0,0058 | 0,0010 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 44            | 0,003                   | 0,002            | 0,001        | 0,009         |
| 57.        | Бензо(a)пирен            |  | н.к.   | 0,0010 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 17            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,001         |
|            | ∑ РАН са 5 прстена       |  | н.к.   | 0,0016 | н.к.   | 0,0032 | 0,0026 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0115 | 0,0010 | 0,0020 | н.к.   | 0,0010 | 0,0075 | 0,0010 | 0,0010 | н.к.   | н.к.   |               |                         |                  | 0,001        | 0,011         |
| 58.        | Индено(1,2,3-cd)пирен    |  | н.к.   | н.к.   | 0,0012 | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0010 | 0,0016 | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 30            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,002         |
| 59.        | Бензо(ghi)перилен        |  | н.к.   | 0,0016 | 0,0010 | 0,0010 | н.к.   | 0,001  | 0,001  | 0,001  | 0,0066 | 0,0010 | 0,001  | н.к.   | 0,001  | 0,0010 | 0,001  | 0,001  | н.к.   | н.к.   | 65            | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,007         |
|            | ∑ РАН са 6 прстена       |  | н.к.   | 0,0016 | 0,0022 | 0,0020 | н.к.   | 0,0010 | 0,0010 | 0,0017 | 0,0081 | 0,0010 | 0,002  | н.к.   | 0,0010 | 0,0017 | 0,0010 | 0,001  | н.к.   | н.к.   |               |                         |                  |              |               |
|            | ∑ РАН                    |  | 0,0010 | 0,2252 | 0,0893 | 0,0282 | 0,0089 | 0,0205 | 0,0042 | 0,0047 | 0,8194 | 0,0191 | 0,0128 | 0,0067 | 0,0061 | 0,0217 | 0,0097 | 0,0101 | 0,0010 | 0,0208 |               |                         | 0,073            | 0,011        | 0,001         |
|            | ∑ US EPA РАН             | н.к.                                       | 0,0245 | 0,0046 | 0,0052 | 0,0026 | 0,0010 | 0,0027 | 0,0017 | 0,0775 | 0,0061 | 0,0058 | н.к.   | 0,0020 | 0,0184 | 0,0061 | 0,0018 | н.к.   | н.к.   |        |               | 0,011                   | 0,005            | 0,001        | 0,077         |

Табела 12. наставак

| Редни број | Име                             | Класа  | PB 1   | PB 2   | PB 3   | PB 4   | PB 5   | PB 6   | PB 7   | PB 8   | PB 9   | PB 10  | PB 11  | PB 12  | PB 13  | PB 14  | PB 15  | PB 16  | PB 17  | PB 18  | Учесталост, % | Средња вредност, (µg/l) | Медијана, (µg/l) | Мин., (µg/l) | Макс., (µg/l) |
|------------|---------------------------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|-------------------------|------------------|--------------|---------------|
| 60.        | L-Ментол                        | Фармацеутски активна једињења и једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију и личну хигијену (РРСР) | 0,043  | 0,431  | 0,415  | 0,086  | 0,038  | 0,023  | 0,103  | 0,034  | 0,082  | 0,044  | 0,020  | 0,021  | 0,050  | 0,023  | 0,042  | 0,052  | 0,029  | 0,023  | 90            | 0,087                   | 0,043            | 0,020        | 0,431         |
| 61.        | Диетилгуоламид                  |  | 0,012  | 0,030  | 0,022  | 0,016  | 0,022  | 0,016  | 0,034  | 0,016  | 0,011  | 0,125  | 0,007  | 0,064  | 0,020  | 0,008  | н.к.   | 0,008  | 0,006  | 0,011  | 85            | 0,025                   | 0,016            | 0,006        | 0,125         |
| 62.        | Ибупрофен                       | Фармацеутски активна једињења и једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију и личну хигијену (РРСР) | н.к.   | 0,163  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 5      | 0,163         | 0,163                   | 0,163            | 0,163        |               |
| 63.        | Кафеин                          |  | 0,163  | 3,61   | 5,54   | 1,34   | 0,563  | 1,17   | 0,411  | 0,614  | 1,109  | н.к.   | 0,204  | 0,274  | 0,131  | 0,277  | 0,170  | 0,351  | 0,305  | н.к.   | 80            | 1,01                    | 0,381            | 0,131        | 5,54          |
| 64.        | Карбамазепин                    |  | н.к.   | 0,412  | 0,473  | 0,271  | н.к.   | 0,208  | н.к.   | 0,330  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,238  | н.к.   | 0,113  | н.к.   | 0,094  | 0,162  | 0,180  | 50            | 0,248                   | 0,223            | 0,094        | 0,473         |
| 65.        | Сквален                         |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 2,486  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 5             | 2,486                   | 2,486            | 2,49         | 2,49          |
| 66.        | Бутилат                         | Хербицид   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,016  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,016                   | 0,016            | 0,016        | 0,016         |
| 67.        | Метолахлор                      | Хербицид   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,009  | 0,011  | н.к.   | н.к.   | 0,021  | 0,018  | н.к.   | 0,018  | 0,016  | 0,016  | 0,013  | н.к.   | 44            | 0,015                   | 0,016            | 0,009        | 0,021         |
| 68.        | 1,4-Дихлорбензен                | Инсектицид   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | 6             | 0,001                   | 0,001            | 0,001        | 0,001         |
| 69.        | 2-Фенилфенол (OPP)              | Пестицид   | н.к.   | 0,037  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,037                   | 0,037            | 0,037        | 0,037         |
| 70.        | Хексахлорбензен                 | Фунгицид   | 0,0008 | 0,0009 | 0,0010 | 0,0008 | 0,0007 | 0,0005 | 0,0009 | 0,0005 | 0,0008 | 0,0007 | 0,0005 | 0,0008 | 0,0007 | 0,0009 | 0,0004 | 0,0005 | 0,0007 | 0,0009 | 100           | 0,0007                  | 0,0007           | 0,0004       | 0,0010        |
| 71.        | а-НСН                           | Инсектициди  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0006 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,001                   | 0,001            | 0,0006       | 0,0006        |
| 72.        | б-НСН                           |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0005 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,000                   | 0,000            | 0,0005       | 0,0005        |
| 73.        | р,р'-DDE                        |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 17            | 0,000                   | 0,000            | 0,0001       | 0,0002        |
| 74.        | р,р'-DDD                        |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0004 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | 17            | 0,000                   | 0,000            | 0,0002       | 0,0004        |
|            | Сума DDT                        |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | 0,0004 | н.к.   | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | 0,0002 | н.к.   |               | 0,000                   | 0,000            | 0,0001       | 0,0004        |
| 75.        | 2,6-Di-терц-бутил-4-бензоквинон | Дезифицијенс   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,011  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,011                   | 0,011            | 0,011        | 0,011         |
| 76.        | 4-терц-Октилфенол               | РРСР   | 0,01   | 0,015  | 0,01   | 0,015  | 0,01   | 0,01   | н.к.   | 0,007  | н.к.   | 0,010  | 0,010  | 0,010  | 0,008  | н.к.   | 0,01   | 0,007  | н.к.   | н.к.   | 72            | 0,009                   | 0,008            | 0,006        | 0,015         |
| 77.        | Фенол                           | Дезифицијенс   | н.к.   | 0,129  | н.к.   | 0,019  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,010  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 17            | 0,053                   | 0,019            | 0,010        | 0,129         |
| 78.        | 3-&4-Метилфенол                 | Дезифицијенс   | н.к.   | 2,029  | н.к.   | 0,015  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,016  | 0,017  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 22            | 0,519                   | 0,016            | 0,015        | 2,029         |
| 79.        | Бисфенол А                      | Једињења која улазе у састав пластике  | н.к.   | 0,179  | н.к.   | н.к.   | 0,028  | н.к.   | н.к.   | 0,066  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,034  | н.к.   | 0,060  | н.к.   | н.к.   | 0,060  | 0,407  | 39            | 0,119                   | 0,060            | 0,028        | 0,407         |
| 80.        | Диметил фталат                  |  | н.к.   | 0,026  | н.к.   | 0,066  | 0,033  | 0,034  | 0,050  | 0,056  | 0,011  | 0,074  | 0,036  | 0,030  | 0,026  | 0,037  | 0,072  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 72            | 0,042                   | 0,036            | 0,011        | 0,074         |
| 81.        | Диетил фталат                   |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,103  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,103                   | 0,103            | 0,103        | 0,103         |
| 82.        | Di-n-бутил фталат               |  | н.к.   | н.к.   | 0,418  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,418                   | 0,418            | 0,418        | 0,418         |
| 83.        | Bis(2-етилхексил)фталат         |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,132  | н.к.   | 0,676  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 11            | 0,404                   | 0,404            | 0,132        | 0,676         |
| 84.        | Di-n-октил фталат               | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,038  | н.к.   | н.к.   | 0,031  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,022  | 0,047  | н.к.   | н.к.   | 22            | 0,035                   | 0,034            | 0,022        | 0,047         |
| 85.        | Di(2-етилхексил)адипат          | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,316  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,316                   | 0,316            | 0,316        | 0,316         |
| 86.        | Трибутилфосфат                  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,028  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,010  | н.к.   | 0,014  | 0,030  | н.к.   | н.к.   | 0,031  | 0,024  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 33            | 0,023                   | 0,026            | 0,010        | 0,031         |
| 87.        | Метил палмитат                  | 0,010  | н.к.   | 0,014  | 0,01   | н.к.   | 0,01   | 0,007  | 0,005  | 0,012  | 0,01   | 0,016  | н.к.   | 0,006  | н.к.   | 0,01   | 0,009  | н.к.   | н.к.   | 67     | 0,009         | 0,008                   | 0,01             | 0,016        |               |
| 88.        | Метил естар стеаринске киселине | Метил естари масних киселина   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,01   | н.к.   | н.к.   | 0,006  | 0,006  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 17            | 0,007                   | 0,006            | 0,01         | 0,009         |
| 89.        | Метил мистират                  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,007  | 0,002  | н.к.   | н.к.   | 0,01   | 0,003  | 0,004  | н.к.   | 0,005  | 0,006  | н.к.   | н.к.   | 39     | 0,005         | 0,005                   | 0,002            | 0,007        |               |
| 90.        | Бензил алкохол                  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,0055 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,005                   | 0,005            | 0,01         | 0,0055        |
| 91.        | Фенилетил алкохол               | Компоненте мириса  | 0,01   | н.к.   | 0,015  | 0,023  | 0,018  | 0,01   | 0,012  | 0,014  | 0,010  | 0,022  | 0,013  | н.к.   | н.к.   | 0,017  | 0,015  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 67            | 0,014                   | 0,014            | 0,01         | 0,023         |
| 92.        | 1-Нонанол                       |  | 0,018  | н.к.   | н.к.   | 0,023  | н.к.   | 0,014  | 0,019  | 0,018  | н.к.   | н.к.   | 0,012  | н.к.   | 0,023  | н.к.   | 0,020  | 0,014  | 0,006  | 0,011  | 61            | 0,016                   | 0,018            | 0,01         | 0,023         |
| 93.        | alpha-Терпинеол                 |  | н.к.   | 0,212  | 0,120  | 0,022  | н.к.   | н.к.   | 0,01   | 0,017  | 0,038  | 0,016  | 0,012  | 0,065  | 0,020  | 0,028  | 0,01   | 0,015  | н.к.   | н.к.   | 72            | 0,045                   | 0,020            | 0,01         | 0,212         |
| 94.        | Холестан                        |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,148  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 6             | 0,148                   | 0,148            | 0,148        | 0,148         |

Табела 12. наставак

| Редни број | Име                                     | Класа                                    | PB 1   | PB 2   | PB 3   | PB 4   | PB 5   | PB 6   | PB 7  | PB 8   | PB 9   | PB 10  | PB 11 | PB 12 | PB 13 | PB 14 | PB 15 | PB 16 | PB 17 | PB 18  | Учесталост,<br>% | Средња вредност,<br>(µg/l) | Медијана,<br>(µg/l) | Мин.,<br>(µg/l) | Макс.,<br>(µg/l) |        |
|------------|---|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|------------------|----------------------------|---------------------|-----------------|------------------|--------|
| 95.        | Етанол 2-фенокси-                       | Једињена која воде порекло из пнеуматика | 0,043  | 0,074  | 0,051  | 0,504  | 0,126  | 0,012  | 0,058 | 0,044  | н.к.   | 0,053  | 0,069 | 0,020 | 0,029 | 0,029 | 0,07  | 0,032 | н.к.  | н.к.   | 83               | 0,081                      | 0,051               | 0,012           | 0,504            |        |
| 96.        | 2-(Метилтио)-бензотиазол                |  | н.к.   | 0,011  | 0,018  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,012  | 0,045  | н.к.   | н.к.  | 0,005 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,008 | н.к.  | н.к.   | 33               | 0,017                      | 0,012               | 0,005           | 0,045            |        |
| 97.        | Бензотиазол                             |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,001  | н.к.   | н.к.   | 0,009 | 0,002  | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,001 | 0,01  | 0,005 | н.к.  | н.к.   | 33               | 0,004                      | 0,003               | 0,001           | 0,009            |        |
| 98.        | 3,5-di-терц-Бутил-4-хидроксибензалдехид | Антиоксиданси                            | 0,01   | н.к.   | 0,010  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | 0,01  | 0,011  | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | 0,01  | 0,006 | 0,01  | н.к.  | 0,005 | н.к.   | 44               | 0,008                      | 0,008               | 0,005           | 0,011            |        |
| 99.        | Бифенил                                 | Индустриска једињена                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | 0,018  | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,018                      | 0,018               | 0,018           | 0,018            |        |
| 100.       | trans-декахидронафтален                 |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | 0,262  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,262               | 0,262           | 0,262            | 0,262  |
| 101.       | Ацетофенон                              |  | н.к.   | 0,158  | 0,101  | н.к.   | 0,030  | н.к.   | 0,031 | 0,029  | 0,072  | н.к.   | 0,025 | 0,023 | 0,035 | 0,028 | 0,038 | 0,023 | 0,019 | н.к.   | 72               | 0,047                      | 0,030               | 0,019           | 0,158            |        |
| 102.       | Изопрон                                 |  | 0,010  | 0,029  | 0,021  | н.к.   | 0,029  | н.к.   | 0,007 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 28                         | 0,019               | 0,021           | 0,007            | 0,029  |
| 103.       | 2-Нафтол                                |  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,005 | н.к.  | н.к.  | 0,004  | 11               | 0,004                      | 0,004               | 0,004           | 0,005            |        |
| 104.       | 2-Етил-1-хексанол                       |  | 0,110  | 0,031  | 0,046  | 0,272  | н.к.   | н.к.   | 0,107 | н.к.   | 0,111  | 0,170  | 0,241 | 0,178 | 0,244 | 0,166 | 0,245 | 0,173 | 0,064 | 0,170  | 83               | 0,155                      | 0,170               | 0,031           | 0,272            |        |
| 105.       | 2-Анисидин                              |  | н.к.   | 0,320  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,320               | 0,320           | 0,320            | 0,320  |
| 106.       | ε-Капролактам                           |  | н.к.   | 0,067  | 0,145  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | 0,011 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 17               | 0,074                      | 0,067               | 0,011           | 0,145            |        |
| 107.       | PCV#4&10                                |  | н.к.   | 0,0003 | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 11               | 0,0002                     | 0,0002              | 0,0001          | 0,0003           |        |
| 108.       | PCV#8                                   |  | н.к.   | 0,002  | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 11                         | 0,0014              | 0,0014          | 0,001            | 0,002  |
| 109.       | PCV#15                                  |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           | 0,0002 |
| 110.       | PCV#18                                  |  | н.к.   | 0,001  | 0,0002 | 0,0002 | н.к.   | 0,0001 | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 0,0003           | 28                         | 0,0004              | 0,0002          | 0,0001           | 0,0011 |
| 111.       | PCV#22                                  |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           | 0,0002 |
| 112.       | PCV#28                                  |  | н.к.   | 0,002  | 0,001  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 11                         | 0,0014              | 0,0014          | 0,001            | 0,0023 |
| 113.       | PCV#33                                  |  | н.к.   | 0,000  | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 11                         | 0,0003              | 0,0003          | 0,0001           | 0,0004 |
| 114.       | PCV#37                                  |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 17                         | 0,0001              | 0,0002          | 0,0001           | 0,0002 |
| 115.       | PCV#44                                  |  | н.к.   | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,0001              | 0,0001          | 0,0001           | 0,0001 |
| 116.       | PCV_#60                                 |  | 0,0002 | 0,005  | 0,002  | 0,0003 | 0,0001 | н.к.   | н.к.  | н.к.   | 0,001  | 0,0001 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 39                         | 0,0012              | 0,0003          | 0,0001           | 0,0053 |
| 117.       | PCV_#66                                 |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           | 0,0002 |
| 118.       | PCV#70                                  |  | н.к.   | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | н.к.             | 6                          | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           | 0,0002 |
| 119.       | PCV#95                                  | 0,0001                                   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0001                     | 0,0001              | 0,0001          | 0,0001           |        |
| 120.       | PCV_#101&90_*                           | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0001                     | 0,0001              | 0,0001          | 0,0001           |        |
| 121.       | PCV_#138&158                            | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0002                     | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           |        |
| 122.       | PCV#149                                 | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0004 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0004                     | 0,0004              | 0,0004          | 0,0004           |        |
| 123.       | PCV#151                                 | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0002                     | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           |        |
| 124.       | PCV#153&168                             | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0002                     | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           |        |
| 125.       | PCV#170                                 | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0002                     | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           |        |
| 126.       | PCV#180                                 | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0002 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0002                     | 0,0002              | 0,0002          | 0,0002           |        |
| 127.       | PCV#187                                 | н.к.                                     | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.   | н.к.  | 0,0001 | н.к.   | н.к.   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.   | 6                | 0,0001                     | 0,0001              | 0,0001          | 0,0001           |        |
|            | Σ PCV                                   |  | 0,0003 | 0,012  | 0,004  | 0,001  | 0,0001 | 0,0001 |       |        | 0,002  | 0,0001 |       |       |       |       |       |       |       | 0,0003 | 50               | 0,0022                     | 0,0003              | 0,0001          | 0,0123           |        |

**Табела 12. наставак**

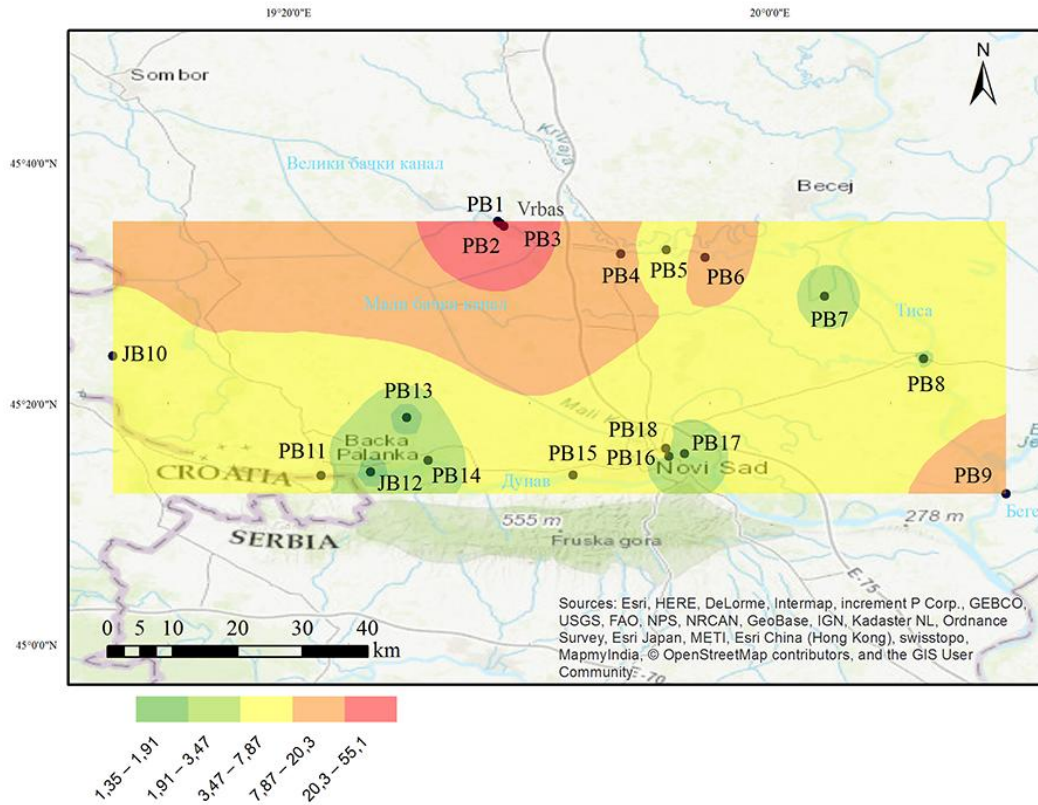
| Група једињења   | PВ 1   | PВ 2   | PВ 3   | PВ 4   | PВ 5   | PВ 6   | PВ 7   | PВ 8   | PВ 9   | ЈВ 10  | PВ 11  | ЈВ 12  | PВ 13  | PВ 14  | PВ 15  | PВ 16  | PВ 17  | PВ 18  | Средња вредност, (µg/l) | Медијана, (µg/l) | Мин., (µg/l) | Макс., (µg/l) |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------------|------------------|--------------|---------------|
| Укупна концентрација, (µg/l)   | 1,87   | 56,1   | 26,1   | 16,3   | 9,23   | 10,6   | 2,26   | 3,63   | 89,3   | 11,54  | 2,15   | 3,94   | 1,82   | 14,0   | 8,23   | 2,37   | 1,42   | 5,09   | 14,78                   | 6,66             | 1,42         | 89,3          |
| Укупна концентрација без n-алкана, (µg/l)  | 1,70   | 55,1   | 25,8   | 8,91   | 2,96   | 10,5   | 2,15   | 3,40   | 12,2   | 7,16   | 1,44   | 3,69   | 1,35   | 1,85   | 7,03   | 2,28   | 1,41   | 4,54   |                         |                  |              |               |
| Број измерених једињења  | 24     | 64     | 48     | 56     | 32     | 27     | 32     | 39     | 83     | 39     | 41     | 28     | 30     | 43     | 45     | 33     | 20     | 23     |                         |                  | 20           | 83            |
| ∑ n-Алкана, (µg/l)   | 0,173  | 1,039  | 0,339  | 7,42   | 6,27   | 0,088  | 0,113  | 0,227  | 77,1   | 4,38   | 0,706  | 0,255  | 0,472  | 12,1   | 1,198  | 0,094  | 0,014  | 0,554  | 6,25                    | 0,513            | 0,014        | 77,1          |
| ∑ Стерола, (µg/l)  | 1,27   | 46,9   | 18,3   | 6,06   | 2,06   | 9,02   | 0,80   | 2,03   | 6,25   | 6,61   | 0,683  | 2,70   | 0,71   | 0,97   | 6,23   | 1,41   | 0,74   | 3,71   | 6,47                    | 2,38             | 0,683        | 46,9          |
| ∑ PАН, (µg/l)  | 0,0010 | 0,2247 | 0,0893 | 0,0282 | 0,0089 | 0,0205 | 0,0042 | 0,0047 | 0,8194 | 0,0191 | 0,0123 | 0,0067 | 0,0054 | 0,0217 | 0,0097 | 0,0101 | 0,0010 | 0,0208 | 0,073                   | 0,011            | 0,001        | 0,819         |
| ∑ Фармацеутски активних једињења и једињења из препарата за одржавање личне хигијене, (µg/l) | 0,217  | 4,646  | 6,448  | 1,712  | 0,623  | 1,418  | 0,547  | 0,994  | 3,689  | 0,169  | 0,230  | 0,597  | 0,202  | 0,421  | 0,212  | 0,504  | 0,502  | 0,215  |                         |                  |              |               |
| ∑ Пестицида, (µg/l)  | 0,001  | 0,038  | 0,001  | 0,001  | 0,001  | 0,001  | 0,010  | 0,028  | 0,002  | 0,001  | 0,021  | 0,018  | 0,001  | 0,018  | 0,017  | 0,016  | 0,014  | 0,002  | 0,011                   | 0,006            | 0,001        | 0,038         |
| ∑ Једињења која воде порекло из домаћинства, (µg/l)  | 0,094  | 2,675  | 0,653  | 0,835  | 0,212  | 0,081  | 0,642  | 0,308  | 0,940  | 0,194  | 0,234  | 0,166  | 0,140  | 0,227  | 0,274  | 0,142  | 0,070  | 0,419  |                         |                  |              |               |
| ∑ Једињења која потичу из индустријских активности, (µg/l)                                   | 0,120  | 0,617  | 0,316  | 0,273  | 0,059  | 0,0001 | 0,145  | 0,029  | 0,465  | 0,170  | 0,266  | 0,201  | 0,290  | 0,193  | 0,288  | 0,196  | 0,082  | 0,175  | 0,216                   | 0,195            | 0,0001       | 0,617         |

нк – једињење није измерено у испитиваном узорку; мин. – минимална концентрација једињења измерена у узорцима површинских вода; макс. – максимална концентрација једињења измерена у узорцима површинских вода.

Међу анализираним класама једињења, стероли и n-алкани су измерени у највећој концентрацији. Укупан број једињења измерених на испитиваним локацијама кретао се од 20 (PB17) до 83 (PB9). Анализом суме измерених једињења за сваку локацију (слика 11) могу се јасније уочити локације на којима су измерене концентрације загађујућих једињења биле значајно веће у поређењу са осталим локацијама. Наиме, када се посматра сума једињења измерених на појединим локацијама на Великом бачком каналу, уочљиво је због чега је Велики бачки канал окарактерисан као један од најзагађенијих водних система у Европи.<sup>24</sup> Из тог разлога на укупно пет локација на Великом бачком каналу извршено је узорковање у циљу сагледавања загађености канала чија је главна функција наводњавање пољопривредних усева. На локацији PB2 у граду Врбасу измерена је највећа сума једињења, 55,1 µg/l.<sup>24</sup> Интересантно је приметити да на узводној локацији од претходно споменуте, PB1 сума свих измерених једињења била је 1,70 µg/l. Локација PB1 налази се узводно од главних прехрамбених комплекса (кондиторске индустрије „Медела“, фабрике уља и биљних масти „Витал“, фабрике шећера „Суноко“) у граду Врбасу те није под његовим директним утицајем. Може се уочити да се укупне суме концентрација измерених једињења смањују на локацијама низводно од града Врбаса почевши од PB2 све до PB6. Све претходно наведено указује да град Врбас са својом прехрамбеном индустријом утиче на загађење Великог бачког канала једињењима која су била предмет овог истраживања.

---

<sup>24</sup> С обзиром да су n-алкани на неколико локација измерени у високим концентрацијама у поређењу са осталим класама једињења (нпр. на локацији PB 9 сума једињења n-алкана била 77,1 µg/l), њихове концентрације нису узимане у обзир приликом дискусије о укупним сумама загађујућих једињења у оквиру овог истраживања.



**Слика 11.** Просторна расподела суме измерених једињења на локацијама на којима је извршено узорковање воде ( $\mu\text{g/l}$ )<sup>8</sup>

Укупно је узорковано пет композитних узорака површинске воде из реке Дунав у делу између градова Бачке Паланке и Новог Сада. Средња вредност суме измерених једињења у реци Дунав износила је  $1,74 \mu\text{g/l}$  када се у прорачун не уврсти концентрација суме измерених једињења са локације PB15 ( $7,03 \mu\text{g/l}$ ).

На локацији PB15 садржај укупних стерола доприноси укупној концентрацији једињења са 89%. Средња вредност суме измерених једињења у реци Дунав била је мања од суме измерених једињења у реци Тиси (PB8) која је износила  $3,40 \mu\text{g/l}$ . И на овој локацији значајан је допринос стерола са око 60% у укупној концентрацији измерених једињења. Локација PB7 припада водном систему Мртве Тисе. Сума микрополутаната на локацији код места Жабалъ износила је  $2,15 \mu\text{g/l}$ .



Укупна концентрација измерених једињења у узорку воде из језера Провала (JB10) износила је 7,16  $\mu\text{g/l}$ . Сума измерених једињења је готово три пута већа од средње вредности суме једињења у реци Дунав. Анализом резултата утврђено је да је допринос стерола у укупној суми око 92%.

Језеро Тиквара (Бачка Паланка) (JB12) налази се непосредно уз реку Дунав чиме је омогућено мешање језерске и речне воде. Сума измерених једињења у језеру Тиквара износила је 3,69  $\mu\text{g/l}$  и била је у нивоу средње концентрације суме једињења измерених у реци Дунав. Стероли су и у овом случају имали значајан допринос у укупној суми од 73%.

Узорци PB13 и PB18 карактеришу локације које припадају каналском систему Дунав–Тиса–Дунав (слика 8) али које не припадају Великом бачком каналу. Локације PB13 и PB18 припадају каналском систему ДТД који се назива „Мали бачки канал“. Наведене локације физички су одвојене од Великог бачког канала и нису под утицајем који Врбас има на овај канал. Укупне концентрације измерених једињења у каналском систему ДТД износиле су 1,35  $\mu\text{g/l}$  и 4,54  $\mu\text{g/l}$  за локације PB13 и PB18, редом. Веће концентрације измерених једињења у каналском систему ДТД у односу на средњу вредност добијену за реку Дунав (1,66  $\mu\text{g/l}$ ) могу се приписати мањој могућности самопречишћавања коју има ДТД систем у поређењу са потенцијалом који поседује река Дунав, као и различитој оптерећености загађујућим једињењима која доспевају у водне системе, пре свега антропогеном активношћу. Важно је истаћи да су средње вредности суме концентрација измерених једињења у каналском систему ДТД (Мали бачки канал) значајно мање од средње вредности измерених једињења у Великом бачком каналу (20,4  $\mu\text{g/l}$ ).

У рекама Криваја и Бегеј суме измерених једињења износиле су 2,96  $\mu\text{g/l}$  и 12,2  $\mu\text{g/l}$ , редом. Концентрације суме измерених једињења у реци Криваја незнатно су веће од средње вредности суме концентрација измерених једињења у реци Дунав, док је сума концентрација микрополутаната у реци Бегеј неколико пута већа него у реци Дунав и може се поредити са средњом вредношћу измерених једињења у Великом бачком каналу.

## 4.2. Тумачење резултата у светлу Оквирне директиве о водама

Како је претходно детаљно описано Директива 2013/39/EU<sup>30</sup> заједно са Одлуком 2015/495/EU<sup>31</sup> дефинише загађујуће супстанце чији је мониторинг обавезан на нивоу земаља чланица Европске уније.

За једињења са листе за праћење „Watch List”, редован мониторинг програм је наложен земљама чланицама Европске уније у циљу прикупљања података за будући избор једињења од интереса.<sup>21</sup> Када се размотре физичко-хемијске особине једињења која се налазе на листи Одлуком 2015/495/EU<sup>31</sup> (табела 3) може се уочити да су ова једињења погоднија за анализу течном хроматографијом са високорезолуционим или трипл-квруполним масеним анализаторима у поређењу са гасном хроматографијом са масеном спектрометријом. Такође, прегледом великог броја објављених радова<sup>21</sup> произилази да се за највећи број једињења са листе Одлуке 2015/495/EU<sup>31</sup> користила течна хроматографија куплонована са масеном спектрометријом за квалитативну и квантитативну анализу. У оквиру овог истраживања укупно четири једињења анализирана су са тзв. “Watch List” (ацетамиприд, тиаметоксам, метиокарб и оксадизон). Измерене концентрације једињења са “Watch List” биле су испод границе детекције примењене методе.

Након првог циклуса спроведених мерења на нивоу Европске уније када је анализирано 35 848 узорак површинских вода (махом речних вода (98,3%)), учесталост појављивања девет једињења од 17<sup>25</sup>, колико се налази на “Watch List”,<sup>31</sup> је била мања од 10%. За два једињења (ацетамиприд и метиокарб) учесталост појављивања била је мања од једног процента. Учесталост појављивања ацетамиприда и метиокарба потврђује резултате добијене у оквиру овог истраживања.

Са друге стране, учесталост појављивања кларитромицина, диклофенака и естрона била је изнад 50%. За једињења у оквиру “Watch List” тренутно не постоје граничне вредности у површинским водама, па се у циљу тумачења добијених резултата врши поређење са PNEC вредностима (табела 3). Међу анализираним једињењима са „променљиве“ “Watch List” 17-alpha-етинилестрадиол (EE2), имидаклоприд, 17-beta-естрадиол (E2), диклофенак, азитромицин, кларитромицин и естрон (E1) измерени су

<sup>25</sup> На првој “Watch List” нашло се 17 једињења односно 10 класа једињења.

изнад PNEC вредности (табела 3) са значајном учесталошћу појављивања. За остала једињења измерене концентрације су у већини случајева биле испод релевантних PNEC вредности.<sup>50</sup>

Када је реч о важећој Директиви 2013/39/EU (EU, 2013)<sup>30</sup>, дефинисано је укупно 49 приоритетних и приоритетних хазардних супстанци (табеле 1 и 2). У бази масених спектра масено-спектрометријске методе примењене у овом истраживању нашла су се чак 34 једињења. Од овог броја укупно једанаест једињења измерено је у испитиваним узорцима површинских вода. Међу измереним једињењима, хексахлорбензен и бензо(ghi)перилен измерени су са учесталошћу појављивања већом од 60%, док су остала једињења измерена са учесталошћу појављивања у опсегу од 11% до 50%.

У оквиру регулативе 2013/39/EU<sup>30</sup> дефинисане су граничне вредности (максимално дозвољене концентрације, MAC-EQS и просечне годишње концентрације, AA-EQS) које се не смеју прекорачити. Поређењем измерених концентрација једињења у узорцима површинских вода са граничним вредностима предложеним Директивом 2013/39/EU<sup>30</sup> може се закључити да је квалитет површинских вода задовољавајући. Концентрација флуорантена (0,0066 µg/l) је на локацији PB14 била већа од AA-EQS (0,0063 µg/l) али је измерена концентрација била мања од MAC-EQS (0,12 µg/l) за ово једињење. Бензо(а)пирен измерен је на три локације (PB2, PB9 и PB14) у концентрационом опсегу који превазилази AA-EQS (0,00017 µg/l), али не и MAC-EQS (0,27 µg/l). Сва остала измерена једињења са листе предложене Директивом 2013/39/EU<sup>30</sup> нису прешла AA-EQS и MAC-EQS.

### 4.3. Микрополутанти у седименту

У свим узорцима седимента измерена су анализирана органска загађујућа једињења. Број измерених једињења кретао се у опсегу од 85 на локацији С9 до 117 на локацији С10 са средњом вредности од 104 једињења по локацији што чини 15% од укупног броја анализираних једињења.

Допринос сваке од класа измерених једињења на свакој од испитиваних локација приказан је на слици 13. Укупна концентрација израчуната је не узимајући у обзир

допринос n-алкана. Главни извор n-алакана према подацима добијеним анализирањем односа одређених n-алкана у узорцима седимента биле су терестријалне биљке. Укупна концентрација измерених једињења кретала се од 959  $\mu\text{g/kg}$  (C9) до 84 445  $\mu\text{g/kg}$  (C2). Највећа измерена концентрација суме загађујућих једињења је на локацији C2, Велики бачки канал. Поред тога, на следећим локацијама измерене су изразито високе концентрације суме загађујућих једињења и то на локацији C3 (19 854  $\mu\text{g/kg}$ ), ушће реке Криваје у Велики бачки канал и на локацији C4 (12 086  $\mu\text{g/kg}$ ), Велики бачки канал низводно од места уливања реке Криваје.

На свим осталим локацијама опсеги суме измерених једињења кретали су се од 959  $\mu\text{g/kg}$  (C9) до 4019  $\mu\text{g/kg}$  (C10) (табела 13). Укупни садржај загађујућих једињења опадао је од града Врбаса према ушћу Великог бачког канала у реку Тису. Једини изузетак представљала је локација C1, композитни узорак седимента узоркован на Великом бачком каналу узводно од града Врбаса.

У узорцима седимента узоркованим из реке Дунав, примећен је опадајући тренд суме загађујућих једињења низводно од града Бачке Паланке. На локацији C6 (на 1299 km тока Дунава) измерена је концентрација суме загађујућих једињења од 3327  $\mu\text{g/kg}$ , затим на локацији C8 (на 1269 km тока Дунава) 1709  $\mu\text{g/kg}$ , и на крају на локацији C9 (на 1255 km тока Дунава) 959  $\mu\text{g/kg}$  (слика 8, табела 13).

Табела 13. Резултати измерених загађујућих једињења у узорцима седимента,  $\mu\text{g/kg}$

| Редни број | Класа                                | C 1  | C 2   | C 3   | C 4   | C 5   | C 6   | C 7  | C 8  | C 9  | C 10 | Учесталост, % | Средња вредност, ( $\mu\text{g/kg}$ ) | Медијана, ( $\mu\text{g/kg}$ ) | Мин., ( $\mu\text{g/kg}$ ) | Макс., ( $\mu\text{g/kg}$ ) |
|------------|--------------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|---------------|---------------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 1.         | n-C9H20                              | 4,00 | 10,0  | н.к.  | н.к.  | 12,0  | 15,0  | 12,0 | 16,0 | 8,00 | 7,00 | 80            | 10,5                                  | 11,0                           | 4,00                       | 16,0                        |
| 2.         | n-C15H32                             | 141  | 853   | 206   | 88,0  | 212   | 133   | 139  | 105  | 86,0 | 134  | 100           | 210                                   | 137                            | 86,0                       | 853                         |
| 3.         | n-C19H40                             | 101  | 359   | 131   | 64,0  | 50,0  | 46,0  | 41,0 | 43,0 | 26,0 | 42,0 | 100           | 90,3                                  | 48,0                           | 26,0                       | 359                         |
| 4.         | n-C21H44                             | 189  | 672   | 208   | 93,0  | 103,0 | 143,0 | 66,0 | 50,0 | 32,0 | 73,0 | 100           | 163                                   | 98,0                           | 32,0                       | 672                         |
| 5.         | n-C23H48                             | 407  | 863   | 1104  | 314   | 518   | 283   | 102  | 165  | 85,0 | 139  | 100           | 398                                   | 299                            | 85,0                       | 1104                        |
| 6.         | n-C24H50                             | 605  | 1136  | 1341  | 313   | 1308  | 811   | 557  | 807  | 461  | 474  | 100           | 781                                   | 706                            | 313                        | 1341                        |
| 7.         | n-C25H52                             | 1218 | 2368  | 1001  | 679   | 1536  | 921   | 557  | 551  | 478  | 869  | 100           | 1018                                  | 895                            | 478                        | 2368                        |
| 8.         | n-C26H54                             | 400  | 1199  | 413   | 402   | 2212  | 883   | 267  | 918  | 716  | 334  | 100           | 774                                   | 565                            | 267                        | 2212                        |
| 9.         | n-C27H56                             | 749  | 3293  | 1117  | 1003  | 2169  | 1608  | 1028 | 1003 | 997  | 1191 | 100           | 1416                                  | 1073                           | 749                        | 3293                        |
| 10.        | n-C28H58                             | 211  | 879   | н.к.  | н.к.  | 1697  | 678   | 230  | 724  | 782  | 322  | 80            | 690                                   | 701                            | 211                        | 1697                        |
| 11.        | n-C29H60                             | 943  | 6803  | 1106  | 552   | 2638  | 3269  | 1972 | 1289 | 1262 | 1462 | 100           | 2130                                  | 1376                           | 552                        | 6803                        |
| 12.        | n-C30H62                             | н.к. | 668   | н.к.  | н.к.  | 1214  | 460   | 142  | 409  | 443  | 153  | 70            | 498                                   | 443                            | 142                        | 1214                        |
| 13.        | n-C31H64                             | 746  | 3774  | 967   | 274   | 1962  | 4237  | 2017 | 1201 | 1084 | 1261 | 100           | 1752                                  | 1231                           | 274                        | 4237                        |
| 14.        | n-C32H66                             | 101  | 263   | н.к.  | н.к.  | 773   | 407   | 126  | 264  | 292  | 104  | 80            | 291                                   | 264                            | 101                        | 773                         |
| 15.        | n-C33H68                             | 421  | 742   | 257   | 76    | 144   | 586   | 190  | 111  | 246  | 75,0 | 100           | 285                                   | 218                            | 75,0                       | 742                         |
| 16.        | Сквален                              | 72,0 | 661   | 58,1  | 55,0  | 71,0  | 139,0 | 81,0 | 45,0 | 28,0 | 64,0 | 100           | 127                                   | 67,5                           | 28,0                       | 661                         |
| 17.        | Копростанол                          | 16,0 | 18826 | 252,9 | 157,7 | 22,1  | 33,8  | 36,2 | 39,8 | 15,0 | 103  | 100           | 1950                                  | 38,0                           | 15,0                       | 18826                       |
| 18.        | Епикопростанол                       | 17,0 | 12533 | 47,1  | 99,2  | 20,0  | 158   | 13,2 | н.к. | н.к. | 146  | 80            | 1629                                  | 73,1                           | 13,2                       | 12533                       |
| 19.        | Холестерол                           | 18,0 | 7293  | 1256  | 1402  | 51,8  | 163   | 87,8 | 70,0 | 174  | 121  | 100           | 1064                                  | 142                            | 18,0                       | 7293                        |
| 20.        | Копростанол                          | 19,0 | 5567  | 219   | 233   | 7,23  | 10,9  | 8,69 | 15,5 | 7,4  | 32,3 | 100           | 612                                   | 17,2                           | 7,23                       | 5567                        |
| 21.        | Холестанол                           | 20,0 | 9765  | 776   | 544   | н.к.  | н.к.  | н.к. | 40,8 | н.к. | 88,5 | 60            | 1872                                  | 316                            | 20,0                       | 9765                        |
| 22.        | Кампестерол                          | 21,0 | 2971  | 854   | 803   | 22,3  | 181   | 54,8 | 63,6 | 86,9 | 100  | 100           | 516                                   | 93,6                           | 21,0                       | 2971                        |
| 23.        | Стигмастерол                         | 22,0 | 6324  | 4206  | 1613  | 42,5  | 363   | 149  | 182  | 111  | 304  | 100           | 1332                                  | 243                            | 22,0                       | 6324                        |
| 24.        | 24-Етил копростанол                  | 23,0 | н.к.  | 3153  | 947   | 68,1  | 132   | 151  | 164  | 39   | 288  | 90            | 551,9                                 | 151                            | 23,0                       | 3153                        |
| 25.        | Фукостерол                           | 24,0 | н.к.  | 94,6  | 87,1  | н.к.  | 34,1  | 8,97 | 9,78 | 9,0  | 40,8 | 80            | 38,5                                  | 29,0                           | 8,97                       | 94,6                        |
| 26.        | beta-Ситостерол                      | 25,0 | 10198 | 3172  | 2621  | 236   | 947   | 533  | 351  | 296  | 1280 | 100           | 1966                                  | 740                            | 25,0                       | 10198                       |
| 27.        | Стигмастанол                         | 26,0 | 6130  | 2834  | 926   | 19,2  | 154   | 58,2 | 69,9 | 36,1 | 124  | 100           | 1038                                  | 96,8                           | 19,2                       | 6130                        |
|            | Копростанол/(Холестерол+Холестанол)  | 0,42 | 1,10  | 0,12  | 0,08  | 0,43  | 0,21  | 0,41 | 0,36 | 0,09 | 0,49 |               |                                       |                                |                            |                             |
|            | Копростанол/(Копростанол+Холестерол) | 0,44 | 0,66  | 0,25  | 0,22  | 1,00  | 1,00  | 1,00 | 0,49 | 1,00 | 0,54 |               |                                       |                                |                            |                             |

Табела 13. *наставак*

| Редни број | Име                      | Класа                                     | C 1  | C 2   | C 3  | C 4   | C 5   | C 6   | C 7   | C 8   | C 9   | C 10  | Учесталост, % | Средња вредност, (µg/kg) | Медијана, (µg/kg) | Мин., (µg/kg) | Макс., (µg/kg) |
|------------|--------------------------|---|------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------|--------------------------|-------------------|---------------|----------------|
| 28.        | Нафтален                 | Полициклични ароматични угљоводници (РАН) | 48,6 | 140   | 18,9 | н.к.  | 2,26  | 2,82  | н.к.  | 3,38  | 1,6   | 1,83  | 80            | 27,4                     | 3,10              | 1,64          | 140            |
| 29.        | 2-Метилнафтален          |   | 4,59 | 13,1  | 6,51 | н.к.  | 1,7   | 2,53  | 1,03  | 2,25  | н.к.  | 1,58  | 80            | 4,16                     | 2,39              | 1,03          | 13,1           |
| 30.        | 2,6-Диметилнафтален      |   | 23,2 | 162   | 20,1 | н.к.  | 3,43  | 3,64  | 3,31  | 4,75  | н.к.  | 3,00  | 80            | 27,9                     | 4,19              | 3,00          | 162            |
| 31.        | 1,3-Диметилнафтален      |   | 13,2 | 31,2  | 5,89 | 2,11  | 3,98  | 4,40  | 4,16  | 4,34  | 1,55  | 5,94  | 100           | 7,67                     | 4,37              | 1,55          | 31,2           |
| 32.        | 1,4-&2,3-Диметилнафтален |   | 8,60 | н.к.  | 8,0  | 2,92  | 4,97  | 3,14  | 2,91  | 3,13  | 1,25  | 4,04  | 90            | 4,33                     | 3,14              | 1,25          | 8,6            |
|            | Сума РАН са 2 прстена    |   | 98,2 | 346   | 59,3 | 5,03  | 16,3  | 16,5  | 11,4  | 17,9  | 4,4   | 16,4  |               | 59,1                     | 16,5              | 4,43          | 346            |
| 33.        | Аценафтилен              |   | 16,1 | 52,1  | 3,48 | 0,6   | 2,1   | 2,75  | 0,714 | 1,14  | н.к.  | 0,581 | 90            | 8,84                     | 2,09              | 0,567         | 52,1           |
| 34.        | Аценафтен                |   | 4,51 | 4,40  | 2,28 | 0,572 | 0,878 | 2,03  | 0,72  | 0,886 | 0,497 | 0,572 | 100           | 1,73                     | 0,882             | 0,497         | 4,51           |
| 35.        | Флуорен                  |   | 12,5 | 10,0  | 14,8 | 6,03  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,0   | н.к.  | н.к.  | 50            | 9,08                     | 10,0              | 2,04          | 14,8           |
| 36.        | Фенантрен                |   | 150  | 158   | 52,2 | 20,2  | 18,9  | 33,8  | 11,4  | 23,1  | н.к.  | 10,7  | 90            | 53,2                     | 23,1              | 10,7          | 158            |
| 37.        | Антрацен                 |   | 23,3 | 15,2  | 8,36 | 3,20  | 3,25  | 3,25  | 2,06  | 5,60  | 0,320 | 1,51  | 100           | 6,61                     | 3,25              | 0,320         | 23,3           |
| 38.        | 2-Метилфенантрен         |   | 23,8 | 19,9  | 15,3 | 4,19  | 4,92  | 6,11  | 4,05  | 4,85  | 0,830 | 3,37  | 100           | 8,73                     | 4,88              | 0,830         | 23,8           |
| 39.        | 4,5-Метиле-фенантрен     |   | 50,8 | н.к.  | 24,4 | 16,9  | 8,43  | 15,5  | 5,29  | 8,66  | н.к.  | 3,98  | 80            | 16,7                     | 12,1              | 3,98          | 50,8           |
| 40.        | 2-Фенилнафтален          |   | 16,5 | н.к.  | 15,9 | 2,01  | 8,31  | 6,32  | 5,54  | 4,9   | 1,13  | 2,41  | 90            | 7,01                     | 5,54              | 1,1           | 16,5           |
|            | Сума РАН са 3 прстена    |   | 298  | 259   | 137  | 53,7  | 46,7  | 69,7  | 29,8  | 51,2  | 2,78  | 23,1  |               | 97,1                     | 52,4              | 2,78          | 298            |
| 41.        | Флуорантен               |   | 217  | 131   | 63,3 | 39,8  | 50,8  | 98,3  | 28,7  | 55,0  | 6,84  | 23,2  | 100           | 71,4                     | 52,9              | 6,84          | 217            |
| 42.        | Пирен                    |   | 177  | 150   | 53,3 | 41,2  | 35,9  | 68,7  | 19,7  | 37,3  | 4,75  | 15,4  | 100           | 60,3                     | 39,3              | 4,75          | 177            |
| 43.        | Кризен & Трифенилен      |   | 65,6 | 25,5  | 18,9 | 10,7  | 21,8  | 31,2  | 17,5  | 19,8  | 2,68  | 10,2  | 100           | 22,4                     | 19,3              | 2,68          | 65,6           |
| 44.        | 2,3-Бензофлуорен         |   | 17,7 | 9,90  | 14,6 | 5,60  | 8,8   | 8,48  | 4,72  | 4,70  | н.к.  | 3,87  | 90            | 8,70                     | 8,48              | 3,87          | 17,7           |
| 45.        | Бензо(с)фенантрен        |   | 16,4 | н.к.  | н.к. | 2,43  | 3,54  | 5,86  | 2,63  | 2,88  | 0,307 | 1,16  | 80            | 4,40                     | 2,75              | 0,307         | 16,4           |
| 46.        | Бензо(а)антрацен         |   | 62,7 | 11,7  | 11,9 | 8,1   | 19,6  | 21,9  | 11,0  | 15,5  | 1,45  | 6,60  | 100           | 17,1                     | 11,84             | 1,45          | 62,7           |
|            | Сума РАН са 4 прстена    |   | 556  | 328   | 162  | 108   | 140   | 234   | 84,3  | 135   | 16,0  | 60,4  |               | 182,5                    | 138               | 16,0          | 556            |
| 47.        | Бензо(ј&б)флуорантен     |   | 90,5 | 29,8  | 20,9 | 12,3  | 35,5  | 42,6  | 27,5  | 31,1  | 4,07  | 13,2  | 100           | 30,8                     | 28,6              | 4,07          | 90,5           |
| 48.        | Бензо(к)флуорантен       |   | 29,0 | 10,5  | 4,11 | 2,52  | 14,5  | 12,7  | 5,46  | 11,6  | 1,82  | 2,75  | 100           | 9,49                     | 8,0               | 1,82          | 29,0           |
| 49.        | Бензо(е)пирен            |   | 174  | 59,4  | 48,4 | 25,0  | 57,5  | 65,0  | 68,9  | 60,6  | 8,75  | 35,0  | 100           | 60,3                     | 58,5              | 8,75          | 174            |
| 50.        | Бензо(а)пирен            |   | 74,4 | 17,7  | 15,5 | 11,7  | 24,5  | 28,1  | 19,0  | 20,2  | 2,38  | 9,16  | 100           | 22,3                     | 18,4              | 2,38          | 74,4           |
| 51.        | Перилен                  |   | 75,8 | 112,6 | 34,7 | 89,1  | 141   | 58,7  | 38,4  | 52,2  | 15,4  | 118   | 100           | 73,6                     | 67,2              | 15,4          | 141            |
| 52.        | Дибензо(а,в)антрацен     |   | 6,25 | 1,19  | 1,99 | 1,76  | 2,29  | 2,95  | 2,20  | 2,43  | 0,286 | 1,16  | 100           | 2,25                     | 2,09              | 0,286         | 6,25           |
|            | Сума РАН са 5 прстена    |   | 374  | 119   | 90,9 | 53,3  | 134,3 | 151,4 | 123,1 | 125,9 | 17,3  | 61,3  |               | 125,0                    | 121               | 17,3          | 374            |
| 53.        | Бензо(ghi)перилен        |   | 34,1 | 18,0  | 9,0  | 15,7  | 12,3  | 17,6  | 8,65  | 11,6  | 1,34  | 5,98  | 100           | 13,4                     | 11,9              | 1,34          | 34,1           |
| 54.        | Индено(1,2,3-сd)пирен    |   | 35,1 | 37,9  | 13,0 | 13,5  | 12,6  | 16,3  | 9,43  | 11,1  | 1,57  | 5,41  | 100           | 15,6                     | 12,8              | 1,57          | 37,9           |
|            | Сума РАН са 6 прстена    |   | 69,3 | 55,9  | 22,0 | 29,2  | 24,9  | 33,9  | 18,1  | 22,6  | 2,92  | 11,4  |               | 29,0                     | 23,7              | 2,92          | 69,3           |
|            | Сума ΣРАН                | 1471                                      | 1221 | 506   | 338  | 504   | 565   | 305   | 405   | 59    | 291   |       | 566           | 454                      | 58,9              | 1471          |                |
|            | Сума US EPA РАН          | 1047                                      | 813  | 312   | 188  | 257   | 385   | 164   | 252   | 29,7  | 108   |       | 355           | 254                      | 29,7              | 1047          |                |

Табела 13. *наставак*

| Редни број | Име                                    | Класа   | C 1   | C 2   | C 3   | C 4   | C 5   | C 6   | C 7   | C 8   | C 9   | C 10  | Учесталост,<br>% | Средња вредност,<br>(µg/kg) | Медијана,<br>(µg/kg) | Мин.,<br>(µg/kg) | Макс.,<br>(µg/kg) |      |
|------------|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|-------------------|------|
| 55.        | Антраквинон                            | Једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију и личну хигијену | 46,0  | 27,5  | 25,4  | 10,8  | 9,24  | 11,5  | 7,93  | 11,7  | 2,64  | 11,5  | 100              | 16,4                        | 11,5                 | 2,64             | 46,0              |      |
| 56.        | Фенол                                  |   | 10,7  | н.к.  | 17,2  | н.к.  | 6,13  | 6,14  | 8,66  | 2,87  | 7,16  | 6,64  | 80               | 8,19                        | 6,90                 | 2,87             | 17,2              |      |
| 57.        | 3-и4-Метилфенол                        |   | 74,0  | 684   | 52,7  | 9,26  | 5,55  | 43,7  | 4,37  | н.к.  | 1,47  | 10,5  | 90               | 98,4                        | 10,5                 | 1,47             | 684               |      |
| 58.        | Трибутил фосфат                        |   | н.к.  | н.к.  | 14,9  | 2,88  | 2,99  | н.к.  | 1,55  | 2,44  | 2,37  | 3,70  | 70               | 4,40                        | 2,88                 | 1,55             | 14,9              |      |
| 59.        | 4-Метил-2,6-di-t-бутилфенол            |   | 6,80  | 17,3  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 7,20  | н.к.             | 30                          | 10,4                 | 7,20             | 6,80              | 17,3 |
| 60.        | 4-Нонилфенол                           |   | 156   | 460   | н.к.  | 189   | 183   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.             | 40                          | 247                  | 186              | 156               | 460  |
| 61.        | Di-n-бутилфталат                       |   | 298   | н.к.  | 1275  | 1463  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 494              | 40                          | 883                  | 885              | 298               | 1463 |
| 62.        | Бензилбутил фталат                     |   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 2,7   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 5,93  | 1,20  | 4,61             | 40                          | 3,60                 | 3,64             | 1,20              | 5,93 |
| 63.        | Bis(2-етилхексил)фталат                |   | н.к.  | 1429  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 286              | 20                          | 857                  | 857              | 286               | 1429 |
| 64.        | Метил додеканоат                       |   | н.к.  | н.к.  | 44,3  | 43,1  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.             | 20                          | 43,7                 | 43,7             | 43,1              | 44,3 |
| 65.        | Метил мистират                         |   | н.к.  | н.к.  | 43,1  | 35,5  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.             | 20                          | 39,3                 | 39,3             | 35,5              | 43,1 |
| 66.        | Метил палмитат                         |   | н.к.  | 6,02  | 40,9  | 17,0  | 7,75  | 6,43  | 13,3  | 5,09  | 3,26  | 14,2  | 90               | 12,7                        | 7,75                 | 3,26             | 40,9              |      |
| 67.        | Бензил алкохол                         |   | 67,5  | 184,8 | 125,0 | 81    | 76,5  | 64,4  | 64,4  | 16,7  | 52,5  | 84,6  | 100              | 81,7                        | 72,0                 | 16,7             | 185               |      |
| 68.        | Октанол                                |   | 3,41  | 8,36  | 40,6  | 25,6  | 14,0  | 9,30  | 5,60  | н.к.  | 2,34  | 20,4  | 90               | 14,4                        | 9,30                 | 2,34             | 40,6              |      |
| 69.        | Фенил етил алкохол                     |   | 3,94  | 10,5  | 5,95  | 3,03  | 4,26  | 12,8  | 8,32  | 0,9   | 2,61  | 4,01  | 100              | 5,63                        | 4,14                 | 0,887            | 12,8              |      |
| 70.        | 1-Нонанол                              |   | н.к.  | н.к.  | 8,4   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.             | 10                          | 8,37                 | 8,37             | 8,37              | 8,37 |
| 71.        | 2-Метоксифенол                         |   | н.к.  | 4,52  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.             | 10                          | 4,5                  | 4,52             | 4,52              | 4,52 |
| 72.        | Етанол 2-фенокси-                      | Једињења која воде порекло из пнеуматика                                | 25,5  | 60,0  | 29,8  | 85,1  | 76,6  | 114,4 | 79,9  | 83,7  | 18,9  | 82,0  | 100              | 65,6                        | 78,3                 | 18,9             | 114               |      |
| 73.        | Бензалдеhid, 4-хидрокси-3,5-диметокси- |   | 12,0  | 492   | 502   | 287   | н.к.  | 282   | 71,5  | 43,0  | 8,66  | 35,1  | 90               | 193                         | 71,5                 | 8,66             | 502               |      |
| 74.        | 2(3H)-Бензотиазолон                    |   | 14,8  | 147   | 125   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 20,0  | н.к.  | 5,60  | 50               | 62,5                        | 20,0                 | 5,60             | 147               |      |
| 75.        | o,p'-DDE                               | Пестициди   | н.к.  | 0,119 | 0,143 | н.к.  | 0,042 | н.к.  | 0,116 | 0,61  | н.к.  | 0,028 | 60               | 0,176                       | 0,118                | 0,028            | 0,610             |      |
| 76.        | p,p'-DDE                               |   | 0,441 | 3,72  | 4,89  | 0,623 | 1,23  | 0,303 | 6,98  | 47,9  | 0,143 | 0,91  | 100              | 6,71                        | 1,07                 | 0,143            | 47,9              |      |
| 77.        | o,p'-DDD                               |   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,255 | н.к.  | н.к.  | 0,542 | н.к.  | 0,325 | 30               | 0,374                       | 0,325                | 0,255            | 0,542             |      |
| 78.        | p,p'-DDD                               |   | 0,085 | 0,434 | 1,047 | 0,364 | 1,476 | 0,123 | 0,789 | 3,81  | 0,117 | 1,75  | 100              | 1,00                        | 0,612                | 0,085            | 3,81              |      |
| 79.        | o,p'-DDT                               |   | 0,016 | 0,531 | 0,392 | 0,626 | 0,324 | 0,125 | 2,92  | 6,64  | 0,150 | 2,46  | 100              | 1,42                        | 0,462                | 0,016            | 6,64              |      |
| 80.        | p,p'-DDT                               |   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 6,03  | 1,70  | 0,045 | н.к.  | 30               | 2,59                        | 1,70                 | 0,045            | 6,03              |      |
| 81.        | Хексахлорбензен                        |   | н.к.  | 0,406 | 0,358 | н.к.  | 0,225 | 0,249 | 0,219 | 0,397 | 0,142 | н.к.  | 70               | 0,285                       | 0,249                | 0,142            | 0,406             |      |
| 82.        | a-HCH                                  |   | н.к.  | н.к.  | 0,085 | н.к.  | 0,074 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,04  | 30               | 0,066                       | 0,074                | 0,040            | 0,085             |      |
| 83.        | b-HCH                                  |   | н.к.  | н.к.  | 0,283 | 0,033 | 0,035 | н.к.  | 0,049 | н.к.  | н.к.  | 0,044 | 50               | 0,089                       | 0,044                | 0,033            | 0,283             |      |
| 84.        | g-HCH                                  |   | 0,022 | 0,99  | 0,43  | 0,057 | 0,033 | н.к.  | 0,034 | н.к.  | н.к.  | 0,039 | 70               | 0,229                       | 0,039                | 0,022            | 0,990             |      |
| 85.        | d-HCH                                  |   | н.к.  | н.к.  | 0,227 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 10               | 0,227                       | 0,227                | 0,227            | 0,227             |      |
| 86.        | Диелдрин                               |   | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,151 | 0,099 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 20               | 0,125                       | 0,125                | 0,099            | 0,151             |      |
|            | Сума DDT                               |   |       | 0,542 | 4,81  | 6,48  | 1,61  | 3,33  | 0,55  | 16,8  | 61,2  | 0,455 | 5,47             |                             | 10,1                 | 4,07             | 0,455             | 61,2 |
|            | Сума HCH                               |   |       | 0,02  | 0,99  | 1,03  | 0,09  | 0,14  |       | 0,08  |       |       | 0,12             |                             | 0,35                 | 0,12             | 0,022             | 1,03 |
|            | DDE+DDD / DDE+DDD+DDT                  |   | 0,8   | 0,8   | 0,8   | 0,4   | 0,5   | 0,5   | 0,7   | 0,8   | 0,3   | 0,2   |                  | 0,585                       | 0,60                 | 0,231            | 0,82              |      |
|            | alfa HCH / gama HCH                    |   |       |       | 0,20  |       | 2,24  |       |       |       |       | 1,03  |                  | 1,16                        | 1,03                 | 0,198            | 2,24              |      |
|            | o,p'-DDT / p,p'-DDT                    |   |       |       |       |       |       |       | 0,5   | 3,9   | 3,3   |       |                  | 2,57                        | 3,33                 | 0,483            | 3,91              |      |
|            | Сума OCP                               |   | 0,564 | 6,20  | 7,86  | 1,85  | 3,79  | 0,800 | 17,1  | 61,6  | 0,597 | 5,60  |                  | 10,60                       | 4,69                 | 0,564            | 61,6              |      |

Табела 13. *наставак*

| Редни број | Име                      | Класа                    | C 1   | C 2   | C 3   | C 4   | C 5   | C 6   | C 7   | C 8   | C 9   | C 10  | Учесталост,<br>% | Средња вредност,<br>(µg/kg) | Медијана,<br>(µg/kg) | Мин.,<br>(µg/kg) | Макс.,<br>(µg/kg) |
|------------|--------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|-------------------|
| 87.        | Бифенил                  | Индустријска<br>једињења | 3,37  | 9,36  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 20               | 6,37                        | 6,37                 | 3,37             | 9,36              |
| 88.        | Исопрон                  |                          | н.к.  | н.к.  | 7,50  | 8,59  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 20               | 8,04                        | 8,04                 | 7,50             | 8,59              |
| 89.        | Бензатрон                |                          | 35,88 | н.к.  | 17,82 | 4,72  | 18,63 | 13,17 | 11,91 | 9,26  | 3,28  | 6,21  | 90               | 13,4                        | 11,9                 | 3,28             | 35,9              |
| 90.        | 2,4-Диметилфенол         |                          | н.к.  | 0,428 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 10               | 0,428                       | 0,428                | 0,428            | 0,428             |
| 91.        | 2-терц-Бутилфенол        |                          | н.к.  | 13,0  | н.к.  | 7,89  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 20               | 10,4                        | 10,4                 | 7,89             | 13,0              |
| 92.        | 3- & 4-терц-Бутилфенол   |                          | 13,6  | 23,7  | 27,7  | 31,4  | 18,3  | 7,04  | 11,8  | 11,6  | 10,0  | 20,6  | 100              | 17,6                        | 15,9                 | 7,04             | 31,4              |
| 93.        | Бисфенол А               |                          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 3,68  | н.к.  | 5,72  | 17,04 | н.к.  | н.к.  | 30               | 8,8                         | 5,72                 | 3,68             | 17,0              |
| 94.        | 3-Метокси-1-бутил ацетат |                          | 2,20  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 10               | 2,20                        | 2,20                 | 2,20             | 2,20              |
| 95.        | Кабазолр                 |                          | 13,4  | н.к.  | 48,0  | 6,90  | 2,39  | 11,5  | 3,83  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 60               | 14,3                        | 9,22                 | 2,39             | 48,0              |
| 96.        | 2-Метилбензотиазол       |                          | н.к.  | н.к.  | 18,81 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 10               | 18,8                        | 18,8                 | 18,8             | 18,8              |
| 97.        | PCB#1                    |                          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,010 | 10               | 0,010                       | 0,010                | 0,010            | 0,010             |
| 98.        | PCB#3                    |                          | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,023 | 10               | 0,023                       | 0,023                | 0,023            | 0,023             |
| 99.        | PCB#4&10                 |                          | н.к.  | 0,216 | 0,012 | 0,007 | 0,008 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,015 | 50               | 0,052                       | 0,012                | 0,007            | 0,216             |
| 100.       | PCB#8                    |                          | н.к.  | 2,97  | 0,100 | 0,032 | 0,057 | н.к.  | н.к.  | 0,044 | н.к.  | 0,068 | 60               | 0,545                       | 0,063                | 0,032            | 2,97              |
| 101.       | PCB#15                   | н.к.                     | 0,628 | 0,047 | 0,026 | 0,147 | н.к.  | н.к.  | 0,065 | н.к.  | 0,346 | 60    | 0,210            | 0,106                       | 0,026                | 0,628            |                   |
| 102.       | PCB#18                   | 0,081                    | 1,26  | 0,168 | 0,072 | 0,103 | н.к.  | н.к.  | 0,068 | н.к.  | 0,081 | 70    | 0,261            | 0,081                       | 0,068                | 1,26             |                   |
| 103.       | PCB#22                   | 0,042                    | 0,767 | 0,072 | 0,045 | 0,066 | 0,011 | н.к.  | 0,045 | 0,018 | 0,086 | 90    | 0,128            | 0,045                       | 0,011                | 0,767            |                   |
| 104.       | PCB#28                   | 0,138                    | 3,30  | 0,487 | 0,187 | 0,554 | 0,049 | 0,030 | 0,454 | 0,170 | 0,708 | 100   | 0,608            | 0,321                       | 0,030                | 3,30             |                   |
| 105.       | PCB#33                   | 0,026                    | 0,777 | 0,058 | 0,037 | 0,093 | 0,014 | 0,007 | 0,050 | 0,023 | 0,089 | 100   | 0,117            | 0,044                       | 0,007                | 0,777            |                   |
| 106.       | PCB#37                   | 0,013                    | н.к.  | 0,103 | 0,043 | 0,155 | 0,023 | н.к.  | 0,172 | н.к.  | 0,217 | 80    | 0,093            | 0,073                       | 0,013                | 0,217            |                   |
| 107.       | PCB_#41                  | 0,050                    | 0,775 | 0,072 | 0,030 | 0,119 | н.к.  | н.к.  | 0,064 | н.к.  | 0,104 | 70    | 0,173            | 0,072                       | 0,030                | 0,775            |                   |
| 108.       | PCB#44                   | 0,064                    | 0,507 | 0,118 | 0,041 | 0,134 | 0,013 | н.к.  | 0,138 | н.к.  | 0,144 | 80    | 0,145            | 0,126                       | 0,013                | 0,507            |                   |
| 109.       | PCB#49                   | 0,085                    | 0,782 | 0,094 | 0,045 | 0,140 | 0,014 | н.к.  | 0,063 | н.к.  | 0,168 | 80    | 0,174            | 0,090                       | 0,014                | 0,782            |                   |
| 110.       | PCB#52                   | 0,208                    | 1,23  | 0,279 | 0,086 | 0,204 | н.к.  | н.к.  | 0,119 | н.к.  | 0,221 | 70    | 0,336            | 0,208                       | 0,086                | 1,23             |                   |
| 111.       | PCB_#60                  | 0,201                    | 11,6  | 0,465 | 0,169 | 0,161 | 0,048 | н.к.  | 0,097 | 0,037 | 0,252 | 90    | 1,44             | 0,169                       | 0,037                | 11,6             |                   |
| 112.       | PCB_#66                  | 0,138                    | 0,816 | 0,116 | 0,045 | 0,160 | 0,026 | н.к.  | 0,141 | 0,029 | 0,224 | 90    | 0,188            | 0,138                       | 0,026                | 0,816            |                   |
| 113.       | PCB#70                   | 0,105                    | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,140 | н.к.  | 0,014 | 0,098 | 0,019 | 0,164 | 60    | 0,090            | 0,102                       | 0,014                | 0,164            |                   |
| 114.       | PCB#74                   | 0,119                    | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,106 | 0,016 | н.к.  | 0,122 | н.к.  | 0,156 | 50    | 0,104            | 0,119                       | 0,016                | 0,156            |                   |
| 115.       | PCB#77                   | н.к.                     | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,024 | н.к.  | н.к.  | 0,036 | н.к.  | 0,017 | 30    | 0,026            | 0,024                       | 0,017                | 0,036            |                   |
| 116.       | PCB#87                   | 0,110                    | 0,336 | 0,092 | 0,059 | 0,042 | 0,013 | н.к.  | 0,085 | н.к.  | 0,053 | 80    | 0,099            | 0,072                       | 0,013                | 0,336            |                   |
| 117.       | PCB#95                   | н.к.                     | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,083 | 0,038 | 0,024 | 0,118 | 0,020 | 0,144 | 60    | 0,071            | 0,061                       | 0,020                | 0,144            |                   |
| 118.       | PCB#99                   | 0,214                    | 0,254 | 0,096 | 0,047 | 0,064 | 0,026 | н.к.  | 0,111 | 0,013 | 0,047 | 90    | 0,097            | 0,064                       | 0,013                | 0,254            |                   |
| 119.       | PCB_#101&90_*            | 0,290                    | н.к.  | 0,013 | н.к.  | 0,074 | 0,053 | 0,014 | 0,130 | н.к.  | 0,080 | 70    | 0,093            | 0,074                       | 0,013                | 0,290            |                   |



Табела 13. наставак

| Редни број | Име                      | Класа                | С 1   | С 2   | С 3   | С 4   | С 5   | С 6   | С 7   | С 8   | С 9   | С 10  | Учесталост,<br>% | Средња вредност,<br>(µg/kg) | Медијана,<br>(µg/kg) | Мин.,<br>(µg/kg) | Макс.,<br>(µg/kg) |       |
|------------|--------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|-----------------------------|----------------------|------------------|-------------------|-------|
| 120.       | PCB#105                  | Полихлорани бифенили | 0,203 | 0,458 | 0,076 | 0,033 | 0,071 | 0,034 | н.к.  | 0,093 | н.к.  | 0,106 | 80               | 0,134                       | 0,085                | 0,033            | 0,458             |       |
| 121.       | PCB#110                  |                      | 0,257 | 0,721 | 0,213 | 0,112 | 0,139 | 0,074 | 0,046 | 0,332 | 0,068 | 0,144 | 100              | 0,211                       | 0,142                | 0,046            | 0,721             |       |
| 122.       | PCB#118                  |                      | 0,391 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,018 | 0,200 | 0,070 | н.к.             | 40                          | 0,170                | 0,135            | 0,018             | 0,391 |
| 123.       | PCB#126                  |                      | н.к.  | н.к.  | 0,021 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.             | 10                          | 0,021                | 0,021            | 0,021             | 0,021 |
| 124.       | PCB#128                  |                      | 0,111 | 0,252 | 0,079 | 0,040 | 0,034 | 0,069 | 0,074 | 0,079 | 0,020 | 0,057 | 100              | 0,082                       | 0,072                | 0,020            | 0,252             |       |
| 125.       | PCB_#138&158             |                      | 0,382 | 0,430 | 0,227 | 0,098 | 0,130 | 0,134 | 0,104 | 0,229 | 0,082 | 0,200 | 100              | 0,202                       | 0,167                | 0,082            | 0,430             |       |
| 126.       | PCB_#141                 |                      | 0,172 | 0,253 | 0,025 | 0,021 | 0,028 | 0,034 | н.к.  | 0,183 | н.к.  | 0,074 | 80               | 0,099                       | 0,054                | 0,021            | 0,253             |       |
| 127.       | PCB#149                  |                      | 0,619 | 0,955 | 0,327 | 0,131 | 0,212 | 0,240 | 0,095 | 0,400 | 0,103 | 0,263 | 100              | 0,335                       | 0,252                | 0,095            | 0,955             |       |
| 128.       | PCB#151                  |                      | 0,198 | 0,297 | 0,112 | н.к.  | 0,078 | 0,083 | 0,031 | 0,208 | 0,025 | 0,057 | 90               | 0,121                       | 0,083                | 0,025            | 0,297             |       |
| 129.       | PCB#153&168              |                      | 0,512 | 0,821 | 0,265 | 0,121 | 0,177 | 0,164 | 0,099 | 0,744 | 0,058 | 0,242 | 100              | 0,320                       | 0,210                | 0,058            | 0,821             |       |
| 130.       | PCB#156                  |                      | 0,036 | 0,057 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,020 | н.к.  | 0,041 | н.к.  | н.к.  | 40               | 0,039                       | 0,039                | 0,020            | 0,057             |       |
| 131.       | PCB#167                  |                      | 0,051 | 0,034 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 20               | 0,043                       | 0,043                | 0,034            | 0,051             |       |
| 132.       | PCB#170                  |                      | 0,350 | 0,539 | 0,149 | 0,029 | 0,131 | 0,193 | 0,078 | 0,385 | 0,065 | 0,149 | 100              | 0,207                       | 0,149                | 0,029            | 0,539             |       |
| 133.       | PCB#171                  |                      | 0,059 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 10               | 0,059                       | 0,059                | 0,059            | 0,059             |       |
| 134.       | PCB#177                  |                      | 0,113 | 0,088 | 0,041 | н.к.  | 0,024 | 0,056 | 0,049 | 0,069 | 0,024 | 0,040 | 90               | 0,056                       | 0,049                | 0,024            | 0,113             |       |
| 135.       | PCB#178                  |                      | 0,021 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,021 | н.к.  | 0,045 | н.к.  | н.к.  | 30               | 0,029                       | 0,021                | 0,021            | 0,045             |       |
| 136.       | PCB#180                  |                      | 0,217 | 0,355 | 0,116 | 0,020 | 0,069 | 0,102 | 0,084 | 0,233 | 0,061 | 0,151 | 100              | 0,141                       | 0,109                | 0,020            | 0,355             |       |
| 137.       | PCB#183                  |                      | 0,154 | 0,082 | 0,051 | н.к.  | 0,041 | 0,059 | 0,051 | 0,100 | н.к.  | 0,077 | 80               | 0,077                       | 0,068                | 0,041            | 0,154             |       |
| 138.       | PCB#187                  |                      | 0,265 | 0,366 | 0,160 | 0,049 | 0,109 | 0,175 | 0,110 | 0,184 | 0,074 | 0,117 | 100              | 0,161                       | 0,139                | 0,049            | 0,366             |       |
| 139.       | PCB#189                  |                      | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,026 | н.к.  | н.к.  | 10               | 0,026                       | 0,026                | 0,026            | 0,026             |       |
| 140.       | PCB#194                  |                      | 0,040 | 0,056 | н.к.  | н.к.  | 0,037 | н.к.  | н.к.  | 0,051 | н.к.  | 0,029 | 50               | 0,043                       | 0,040                | 0,029            | 0,056             |       |
| 141.       | PCB#199                  |                      | 0,037 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 0,028 | 0,036 | н.к.  | 0,071 | н.к.  | 0,056 | 50               | 0,046                       | 0,037                | 0,028            | 0,071             |       |
| 142.       | PCB_#203                 |                      | 0,037 | 0,161 | 0,036 | н.к.  | 0,031 | н.к.  | н.к.  | 0,083 | н.к.  | 0,068 | 60               | 0,069                       | 0,053                | 0,031            | 0,161             |       |
| 143.       | PCB#209                  |                      | н.к.  | н.к.  | 0,026 | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | н.к.  | 10               | 0,030                       | 0,030                | 0,030            | 0,030             |       |
|            | ∑ PCB                    |                      | 6,11  | 32,1  | 4,32  | 1,63  | 3,97  | 1,84  | 0,93  | 5,98  | 1,00  | 5,25  |                  | 6,31                        | 3,97                 | 0,928            | 32,1              |       |
|            | ∑ Шест индикаторских PCB |                      | 1,75  | 6,14  | 1,39  | 0,512 | 1,21  | 0,502 | 0,33  | 1,91  | 0,371 | 1,60  |                  | 1,57                        | 1,21                 | 0,33             | 6,14              |       |

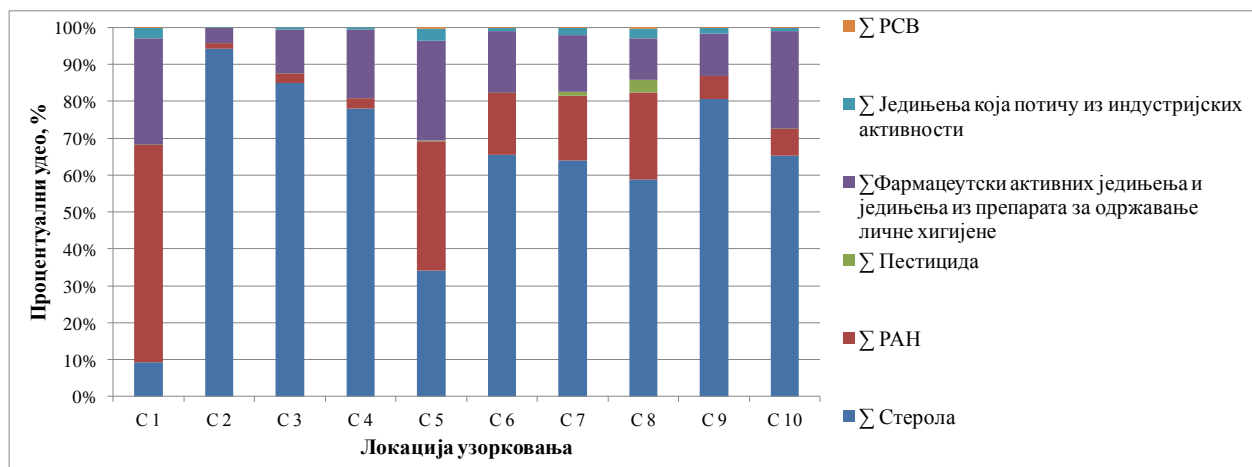
Табела 13. *наставак*

| Име  | С 1  | С 2   | С 3   | С 4   | С 5   | С 6   | С 7  | С 8  | С 9  | С 10  | Средња вредност, (µg/kg) | Медијана, (µg/kg dry) | Мин., (µg/kg) | Макс., (µg/kg) |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|--------------------------|-----------------------|---------------|----------------|
| Укупна концентрација   | 2497 | 84445 | 19854 | 12086 | 1433  | 3327  | 1722 | 1709 | 959  | 4019  | 13205                    | 2912                  | 959           | 84445          |
| Број квантификованих једињења  | 112  | 103   | 112   | 98    | 114   | 98    | 91   | 114  | 85   | 117   | 104                      | 108                   | 85            | 117            |
| n-алкани   | 6236 | 23882 | 7852  | 3858  | 16548 | 14480 | 7446 | 7656 | 6998 | 6640  | 10160                    | 7551                  | 3858          | 23882          |
| Σ Стерола  | 231  | 79608 | 16866 | 9432  | 489   | 2178  | 1101 | 1007 | 775  | 2628  | 11431                    | 1639                  | 231           | 79608          |
| Σ РАН  | 1471 | 1221  | 506   | 338   | 504   | 565   | 305  | 405  | 58,9 | 290,6 | 566                      | 454                   | 58,9          | 1471           |
| Σ РСВ  | 6,11 | 32,1  | 4,32  | 1,63  | 3,97  | 1,84  | 0,93 | 5,98 | 1,00 | 5,25  | 6,31                     | 3,97                  | 0,928         | 32,1           |
| Σ Пестицида  | 0,56 | 6,20  | 7,86  | 1,85  | 3,79  | 0,80  | 17,1 | 61,6 | 0,60 | 5,60  | 10,6                     | 4,69                  | 0,56          | 61,56          |
| Σ Фармацеутски активних једињења и једињења из препарата за одржавање личне хигијене | 719  | 3531  | 2351  | 2253  | 389   | 550   | 265  | 192  | 110  | 1063  | 1142                     | 635                   | 110           | 3531           |
| Σ Једињења која потичу из индустријских активности                                   | 74,5 | 78,6  | 124   | 61,1  | 47,0  | 33,6  | 34,2 | 43,9 | 14,3 | 32,1  | 54,3                     | 45,4                  | 14,3          | 124            |

нк – једињење није измерено у испитиваном узорку; мин. – минимална концентрација једињења измерена у узорцима седимента; макс. – максимална концентрација једињења измерена у узорцима седимента.

Укупно је квантификовано 143 једињења међу којима су n-алкани, PАН, једињења која потичу из индустријских активности, једињења која улазе у састав препарата за личну хигијену и кућну хемију, стероли, пестициди, РСВ.

Допринос укупној концентрацији групе једињења измерених са највећом сумом концентрација (PАН, пестициди, хемикалије које улазе у састав препарата за личну хигијену и кућну хемију и једињења која потичу из индустријских активности) приказан је на слици 12. Анализом података приказаних на слици 12 могу се уочити локације са сличном расподелом идентификованих класа загађујућих једињења. На скоро свим локацијама доминирају стероли. На локацијама C1, C5 и C8, PАН представљају друге по реду заступљене загађујуће супстанце. Фармацеутски активна једињења и једињења која улазе у састав препарата за одржавање личне хигијене показују уједначену учесталост појављивања на скоро свим испитиваним локацијама.



Слика 12. Доприноси појединачних класа у укупној суми загађујућих једињења

## 4.4. n-Алкани

### 4.4.1. Површинска вода

За процену могућег порекла n -алкана користе се различити научни приступи који су описани у теоријском делу ове докторске дисертације у делу посвећеном n-алканима. На основу измерених концентрација n-алкана у површинској води, узимајући у обзир чињеницу да су n-алкани неполарна једињења и да имају склоност да се адсорбују на честицама које се таложе из воде у седимент, нису се могли применити општеприхваћени индекси: CPI, NAR, TAR, однос LMW и HMW n-алкана на основу којих би се проценило порекло n -алкана у површинској води. На основу резултата добијених приликом процене порекла n-алкана у узорцима седимента може се претпоставити да су главни извори n-алкана у анализираним узорцима воде терестријалне биљке.

Суме измерених n-алкана ( $\sum nC_9$  до  $nC_{33}$ ) у површинским водама биле су у опсегу од 0,014  $\mu\text{g/l}$  (PB17) до 77,1  $\mu\text{g/l}$  (PB9) (табела 12). Максималне концентрације суме n-алкана измерене су на локацијама PB9, затим PB14 (12,1  $\mu\text{g/l}$ ), PB4 (7,42  $\mu\text{g/l}$ ) и PB5 (6,27  $\mu\text{g/l}$ ). Коефицијент варијације (када се у обзир узму све локације) износио је 228% из чега се може закључити да је емисија n -алкана у површинске воде последица нетачкастих извора. Добијени резултати у оквиру овог истраживања (када се изузме концентрација  $\sum n$ -алкана на локацији PB9 (77,1  $\mu\text{g/l}$ )) упоредиви су са резултатима анализе n-алкана ( $\sum nC_8 - nC_{40}$ ) (0,574 – 18,8  $\mu\text{g/l}$ ) који су добијени кроз програм праћења спроведеног у периоду између 2015. и 2017. године за узорке воде и седимента из Ласкоп бране (Јужна Африка). Брана се налази на реци Олифантс која важи за једну од најзагађенијих река у Јужној Африци.<sup>149</sup> Измерене концентрације  $\sum nC_8 - nC_{40}$  у узорцима седимента кретале су се у опсегу од 4760 до 30700  $\mu\text{g/kg}$ . Измерене концентрације суме n-алкана ( $\sum nC_8 - nC_{33}$ ) у језеру Таиху (Кина) кретале су се у опсегу од 45 до 281  $\mu\text{g/l}$  и биле далеко изнад измерених концентрација у површинским водама у оквиру овог истраживања.

### 4.4.2. Седимент

Укупна концентрација n-алкана ( $\sum nC_9 - nC_{33}$ ) у узорцима седимента била је у опсегу од 3858  $\mu\text{g/kg}$  (C4) до 23 882  $\mu\text{g/kg}$  (C2) (средња вредност 10 160  $\mu\text{g/kg}$ ) (табела 13).

Међу анализираним n-алканима, најзаступљенији су C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, и C<sub>31</sub> (својим уделом у укупној концентрацији).

Измерене концентрације n-алкана у узорцима седимента биле се ниже од концентрација n-алкана измерених у другим истраживањима нпр. у Вијетнаму и Јапану где су се суме измерених концентрација n-алкана кретале у опсегу од 1056 до 61 839 µg/kg, (средња вредност 17 033 µg/kg) и од 1208 до 37 671 µg/kg (средња вредност 17 798 µg/kg), редом.<sup>69,150</sup> Поред тога, измерене концентрације n-алкана у оквиру овог истраживања биле су веће од концентрација n-алкана измерених у још једном истраживању из Јапана (Токијски залив), где се опсег измерених концентрација кретао од 1513 до 9 257 µg/kg (средња вредност 4 980 µg/kg).<sup>73</sup> У истраживању спроведеном од стране Wang и сар. (2018)<sup>151</sup> измерене концентрације суме n-алкана (C<sub>12</sub>-C<sub>33</sub>) у речном седименту реке Хуангхе („Жута река“) (Кина) биле су у опсегу од 356 до 572 µg/kg.

На основу добијених података о присуству појединачних n-алкана у узорцима седимента, извршена је карактеризација n-алкана (према пореклу, биогено или петрогено) и резултати су представљени у табели 14. Однос суме n-алкана са бројем угљеникових атома мањих од 21 (<C<sub>21</sub>) и суме n-алкана са бројем угљеникових атома већих од 21 (>C<sub>21</sub>) мањи од јединичне вредности указује да n-алкани потичу од виших биљака и седиментних бактерија. Однос <C<sub>21</sub> / >C<sub>21</sub>, који је близу јединичне вредности, указује на порекло n-алкана од агли, планктона и сирове нафте. Поред тога, биогено порекло n-алкана карактерише изразито висок однос (око 50) суме концентрација n-алкана (∑(nC<sub>9</sub> до nC<sub>33</sub>)) и алкана са 16 угљеникових атома (C<sub>16</sub>), док узорци у којима су присутни трагови сирове нафте карактерише однос суме ∑(nC<sub>9</sub> до nC<sub>33</sub>) и C<sub>16</sub> близу вредности 15.

Доминантни n-алкани били су C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, и C<sub>31</sub> са односом <C<sub>21</sub> и >C<sub>21</sub> значајно мањим од јединичне вредности што указује да n-алкани потичу од виших биљака (терестријалних биљака). Овај закључак поткрепљује однос суме n-алкана и алкана са 16 угљеникових атома (C<sub>16</sub>) (∑(nC<sub>9</sub> до nC<sub>33</sub>) / C<sub>16</sub>) који је показао високе вредности (табела 14) указујући на биогено порекло n-алкана.

СРІ индекс био је на скоро свим локацијама близу вредности која карактерише порекло n-алкана од виших биљака осим на локацијама С5 и С8 где су вредности за СРІ

индекса блиске јединичној вредности. TAR индекс је на свим испитиваним локацијама далеко изнад јединичне вредности што недвосмислено потврђује терестријално порекло n-алкана. NAR индекс даје истоветно тумачење порекла n-алкана као и CPI индекс.

На основу целокупне анализе података приказаних у табели 14 може се закључити да је на готово свим локацијама недвосмислено потврђено да n-алкани воде порекло од терестријалних биљака.

**Табела 14.** Индекси примењивани за утврђивање порекла *n*-алкана у узорцима седимента

| Индекс  | C1                | C2              | C3              | C4              | C5              | C6              | C7              | C8              | C9              | C10             | Средња вредност | SD <sup>г</sup> |
|---|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Доминантни <i>n</i> -алкани <sup>а</sup>  | C <sub>25</sub> , | C <sub>29</sub> | C <sub>24</sub> | C <sub>27</sub> | C <sub>29</sub> | C <sub>31</sub> | C <sub>31</sub> | C <sub>29</sub> | C <sub>29</sub> | C <sub>29</sub> | -               | -               |
| Сума <i>n</i> -алкана <C <sub>21</sub> /сума <i>n</i> -алкана >C <sub>21</sub> <sup>б</sup> | 0,04              | 0,05            | 0,04            | 0,04            | 0,02            | 0,01            | 0,03            | 0,02            | 0,02            | 0,03            | 0,03            | 0,01            |
| CPI   | 3,7               | 4,8             | 3,5             | 4,4             | 1,3             | 3,5             | 4,6             | 1,4             | 1,6             | 3,8             | 3,26            | 1,33            |
| NAR   | 0,54              | 0,63            | 0,53            | 0,61            | 0,11            | 0,53            | 0,63            | 0,16            | 0,19            | 0,57            | 0,45            | 0,21            |
| TAR   | 10                | 11              | 9,4             | 12              | 26              | 51              | 28              | 24              | 30              | 22              | 22              | 13              |
| Сума <i>n</i> -алкана/C16 <sup>в</sup>  | 38                | 38              | 29              | 34              | 35              | 25              | 51              | 28              | 29              | 38              | 34              | 14              |

<sup>а</sup> Доминација *n*-алкана са C<sub>18</sub> указује на порекло од уљастих узорака; доминација *n*-алкана C<sub>15</sub>, C<sub>17</sub> или C<sub>19</sub> указује на порекло из морских алги; доминација *n*-алкана C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> и C<sub>31</sub> карактеристична је за терестријалне биљке.

<sup>б</sup> Однос суме *n*-алкана са бројем C атома <21 и суме *n*-алкана са бројем C атома >21 ( $\sum <C_{21} / \sum > C_{21}$ ) близак јединичној вредности указује на порекло *n*-алкана од алги, планктона или сировог уља; мање вредности од јединичне, карактеристичне за бактерије, морске животиње и терестријалне биљке.

<sup>в</sup> Биогени узорци показују високе вредности за дати индекс (нпр., 50); уљасте узорци показују однос око 15.

<sup>г</sup> Стандардна девијација.

## 4.5. Стероли

### 4.5.1. Површинске воде

У оквиру испитиваних узорака површинске воде праћено је укупно једанаест стерола који су обухватили фитостероле: ергостерол, кампестерол, стигмастерол, фукостерол, бета-ситостерол, стигмастанол, као и зоостероле: копростанол, епикопростанол, копростанон, холестанол, 2,4-етил копростанол и холестерол (табела 12). Укупна сума концентрација стерола на свакој од испитиваних локација кретала се у распону од 0,683  $\mu\text{g/l}$  (PB11) до 46,9  $\mu\text{g/l}$  (PB2) (средња вредност 6,47  $\mu\text{g/l}$ ). Када се погледа расподела стерола у оквиру испитиваних водних система (канала, река и језера), може се уочити неравномерност у заступљености. Највећа укупна концентрација стерола забележена је у Врбасу, праћена локацијама низводно од града Врбаса (PB4-PB6) (све локације припадају систему канала Дунав–Тиса–Дунав односно Великом бачком каналу), и на локацији PB9 (река Бегеј).

Насупрот нивоима у којима су стероли присутни у каналском систему, измерене концентрације стерола у Дунаву значајно су ниже. Иако би се очекивало да су концентрације стерола у реци Дунав далеко веће, јер Дунав представља „пријемник“ за отпадну воду из више земаља, резултати приказани у табели 12 то не потврђују. Велика способност самопречишћавања коју поседује река Дунав условила је да удео стерола буде готово занемарљив.

Присуство стерола у језерској води (језера Провала (JB10) и Тиквара (JB12)) указало је да су укупне концентрације биле изнад просечних концентрација стерола измерених у рекама Дунав и Тиса. Концентрација укупних стерола у узорку JB10 (6,61  $\mu\text{g/l}$ ) значајно је већа од концентрације укупних стерола у узорку JB 12 (2,70  $\mu\text{g/l}$ ). Ова разлика се може објаснити чињеницом да је језеро Тиквара једним својим делом отворено према реци Дунав чиме је омогућен масени проток између два система (речног и језерског). Иако је концентрација укупних стерола у језеру JB10 већа у поређењу са средњом концентрацијом укупних стерола у реци Дунав (2,00  $\mu\text{g/l}$ ), и даље су ове



концентрације далеко испод средње вредности укупних стерола измерених у узорцима из Великог бачког канала (20,1 µg/l).

Измерене концентрације стерола у површинској води могу се упоредити са резултатима добијеним у оквиру сличних истраживања. Kong и сар., (2015)<sup>152</sup> објавили су истраживање у којем су испитивали стероле (исти број стерола као и у овом истраживању) у узорцима са 20 локација трију река (енгл. Jiun River, Hai River и Dulu River, Кина) и два канала за испуст пречишћених отпадних вода. Укупна концентрација стерола кретала се у опсегу од 4 228 µg/l до 22 528 µg/l (средња вредност 11 324 µg/l). Када се упореде локације у АП Војводини са највећом измереном сумом стерола (PB2) са резултатима представљеним у споменутом истраживању, јасно се види да је локација у Врбасу по питању количина присутних стерола више од два пута оптерећенија у односу на максимално измерену концентрацију укупних стерола у истраживању Kong и сар. (2015).<sup>152</sup> С друге стране, средња вредност концентрација измерених стерола у овом истраживању била је мања од средње вредности стерола измерених у оквиру истраживања Kong и сар. (2015).<sup>152</sup> Разлика у средњим вредностима суме измерених стерола вероватно је последица разлике у густини насељености, односно количини стерола која доспева у водне реципијенте у испитиваној регији у Кини и на подручју северне Србије.

Анализом резултата за сваки појединачни стерол, уочава се да је холестерол измерен у сваком од анализираних узорака. Истовремено присуство холестерола, копростанола и екикопростанола се искористило за процену фекалног загађења на локацијама PB2-PB4 (ДТД канал), PB9 (река Бегеј) и PB16 (река Дунав, код Новог Сада) где је потврђено истовремено присуство поменутих једињења. Однос копростанол/холестерол >0,2 (PB2, PB3, PB16 и PB17) указао је на постојање фекалног загађења. Исти закључак може се извести анализом односа копростанол/(холестерол+холестанол), који је био > 0,2 на испитиваним локацијама (PB2, PB3 и PB17) (табела 12).

#### 4.5.2. Седимент

Укупно једанаест стерола измерено је у узорцима седимента (табела 13). Сума измерених стерола на локацијама са којих је узоркован седимент кретала се у опсегу од

231  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (C1) до 79 608  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (C2) (средња вредност 11 431  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Од свих анализираних група једињења у оквиру овог истраживања, стероли су уз n-алкане квантификовани у највећим концентрацијама. Копростанол, холестерол, копростанон, кампестерол, стигмастерол, бета-ситостерол и стигмастанол измерени су у свим анализираним узорцима седимента у широком концентрационом опсегу. Релативна стандардна девијација измерених концентрација стерола била је већа од 100% чак и у случају када је локација са највећом квантификованом сумом стерола (C2) искључена из прорачуна за релативну стандардну девијацију. Стероли измерени у узорцима седимента из Великог бачког канала (C2, C4) као и у седименту из реке Криваје (C3) показали су значајно веће концентрације у поређењу са концентрацијама суме стерола измерене на осталим локацијама. Средња вредност укупних стерола на претходно споменутих локацијама (C2-C4) била је од 10 до 150 пута већа у односу на суму измерених концентрација стерола на осталим испитиваним локацијама (C1, C5-C10). Повећане концентрације укупних стерола у седименту узоркованом на Великом бачком каналу и у реци Криваји могу се повезати са испуштањем непречишћених отпадних вода у анализиране водне реципијенте као и смањеном могућношћу самопречишћавања датих водних система у поређењу са великим рекама, попут реке Дунав.

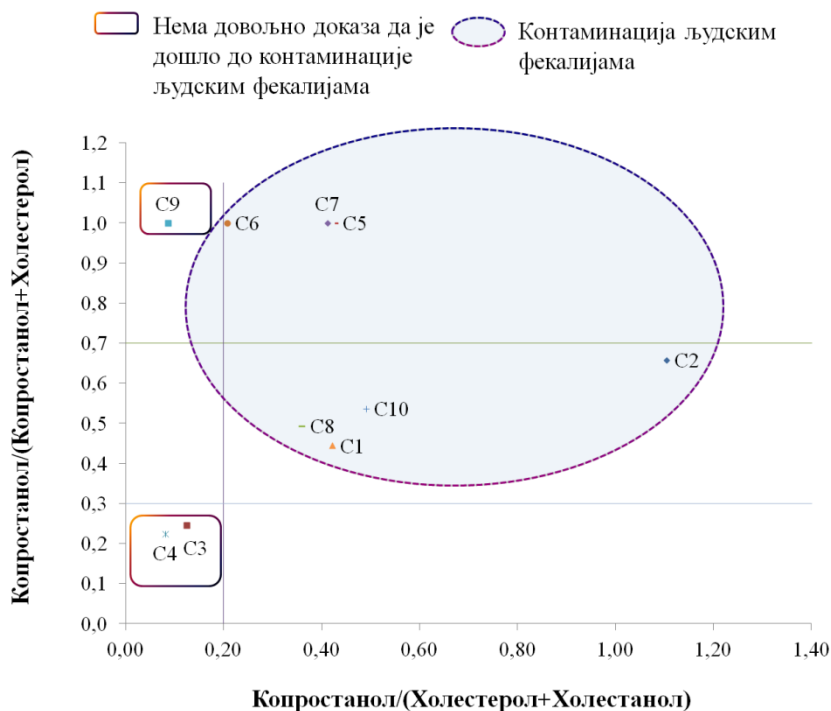
Интересантно је истаћи да су на локацији C1 стероли измерени у значајно нижим концентрацијама у поређењу са осталим локацијама на Великом бачком каналу. На основу наведеног може се закључити да град Врбас значајно доприноси загађењу Великог бачког канала стеролима који су били предмет овог истраживања. Град Врбас испушта градске отпадне воде без претходног пречишћавања, што заједно са чињеницом и да је регионални центар месне и кондиторске индустрије, указује на овако високе концентрације стерола у седименту.

Када се анализира присуство стерола у реци Дунав, опадајући тренд суме концентрација стерола забележен је на локацијама низводно од Бачке Паланке почевши од локације C6 до локације C9 (Нови Сад).

Два дијагностичка односа испитивана су у овом истраживању с циљем процене порекла фекалног загађења у узорцима седимента са испитиваних локалитета. Израчунати су следећи дијагностички односи (индекси) описани у оквиру табеле 5:<sup>153,154</sup>

- копростанол / (холестерол + холестанол);
- копростанол / (копростанол + холестанол).

Наведени дијагностички односи често се примењују у истраживањима која се баве проценом порекла фекалног загађења на основу односа измерених стерола у седименту.<sup>9,91,92,93,94</sup> Однос копростанол / (холестерол + холестанол) > од 0,2 (слика 13) указује на фекално загађење. У оквиру ове студије однос > 0,2 забележен је на седам локација што указује на загађеност речних водотокова фекалијама. Додатно, однос копростанол / (копростанол + холестанол) већи од 0,7 забележен је на четири локације С5–С7 и С9 што такође указује на фекално загађење. На локацијама С1, С2, С8 и С10 овај однос био је између 0,3 и 0,7 указујући да се порекло загађења не може лако утврдити. Међутим, однос копростанол / (холестерол + холестанол) на наведеним локацијама сугерише да је и на овим локацијама (С1, С2, С8 и С10) дошло до загађења људским фекалијама. Сви узорци код којих је однос копростанол / (копростанол + холестанол) био већи од 0,7 а који је указао на фекално загађење, узорковани су из реке Дунав и Тисе.



Слика 13. Илустрација односа стерола који указују на порекло фекалног загађења<sup>32</sup>

## 4.6. Постојана органска једињења

### 4.6.1. Површинске воде

У оквиру овог истраживања анализирани су: органохлорни пестициди (ОСР), полихлоровани бифенили (РСВ), полициклични ароматични угљоводоници (РАН) и органска једињења која се због своје постојаности сврставају у групу постојаних органских једињења.

Од укупног броја анализираних ОСР само је неколико квантификовано у узорцима површинских вода, и то  $\alpha$  и  $\beta$ -хексахлорциклохексани ( $\alpha$ -НСН,  $\beta$ -НСН), и деградациони продукти  $p,p'$ -DDT (1,1,1-трихлоро-2,2 (бис (p-хлорофенил) етан) -  $p,p'$ -DDE (1,1-дихлоро-2,2-бис(p-хлорофенил)етилен) и  $p,p'$ -DDD (1,1-дихлоро-2,2-бис(p-хлорофенил)етан) (табела 12). Учесталост појављивања била је мања од 20%, док су нивои у којима су измерена једињења испод 0,001  $\mu\text{g}/\text{l}$ . Најпознатији органохлорни пестицид, DDT (активна компонента  $p,p'$ -DDT чини 65-80%)<sup>80</sup> није измерен ни у једном од анализираних узорка

површинских вода. Ово указује да није било нових уноса DDT јер су у узорцима воде измерени само трансформациони продукти DDT, p,p'-DDD и p,p'-DDE. Ниска учесталост појављивања органохлорних пестицида очекивана је због чињенице да су производња и промет забрањени у већини земаља пре неколико десетина година. Када је реч о Србији, производња DDT је забрањена 1989. године.<sup>40</sup>

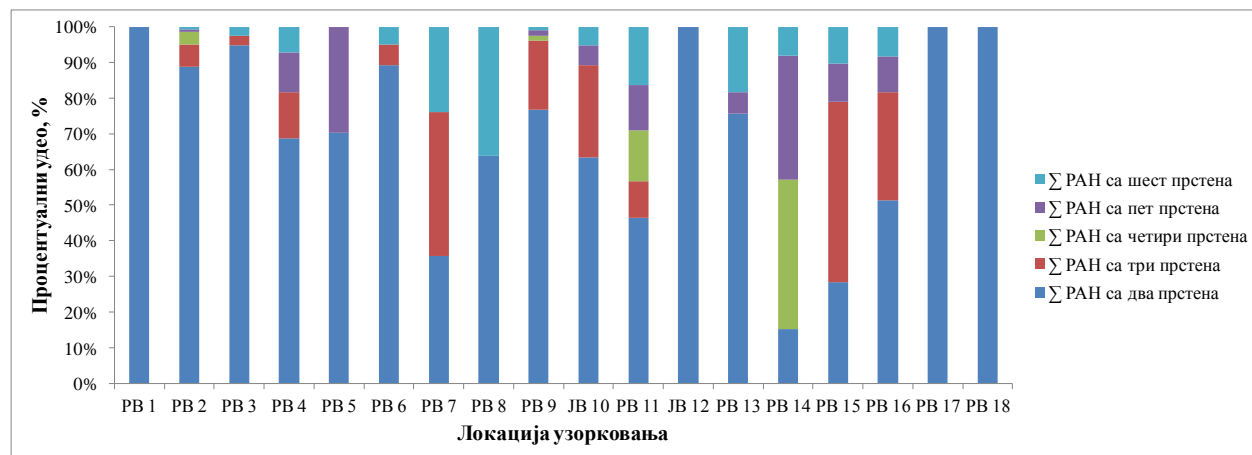
Полихлоровани бифенили измерени су у следећем опсегу, < MDL-0,0123 µg/l (PB2) (средња концентрација 0,0022 µg/l, медијана 0,0003 µg/l). Највећа концентрација суме РСВ измерена је на локацији PB2 (0,012 µg/l). Учесталост појављивања појединачних РСВ на испитиваним локацијама била је мања од 40%. Међу РСВ, РСВ 18 и РСВ 60 издојили су се са учесталостју појављивања изнад 20%. Ниједан РСВ из групе индикаторских РСВ (28, 52, 101, 138, 154 и 160) није квантификован са високом учесталостју појављивања. Од шест индикаторских РСВ само су РСВ 28 и РСВ 101 измерени у испитиваним узорцима. Како РСВ, на основу физичко-хемијских особина, спадају у групу неполарних једињења и имају тенденцију адсорпције на честичне материје, очекивано је да буду присутни у седименту.

Од укупно 50 анализираних полицикличних ароматичних угљоводоника, 16 РАН припадају групи дефинисаној од стране Америчке агенције за заштиту животне средине (US EPA). Укупна концентрација РАН била је у опсегу од 0,001 µg/l до 0,819 µg/l (средња вредност 0,073 µg/l). Када је реч о РАН са листе US EPA, опсег концентрација кретао се од < МДК до 0,077 µg/l (средња вредност 0,011 µg/l).

Опсег измерених концентрација укупних РАН био је упоредив са квантификованим концентрацијама 16 US EPA које су одређене у реци Тибер, Италија (10.3–951.6 ng/l).<sup>143</sup>

На слици 14 приказано је поређење заступљености РАН са различитим бројем ароматичних прстенова у односу на укупну измерену концентрацију РАН. РАН могу се поделити у пет група на основу броја прстенова који улазе у њихов састав и то, РАН са два, три, четири, пет и шест прстенова. Додатно, у РАН са ниском молекулском масом убрајају се РАН са два и три прстена, док се у РАН са високом молекулском масом убрајају они са четири, пет и шест прстенова. Анализом расподеле РАН са слике 14 може се закључити да су на свим испитиваним локацијама РАН ниске молекулске масе показали

доминацију по питању заступљености. Заступљеност РАН нижих молекулских маса може се објаснити њиховом већом растворљивошћу и већим напонем паре у поређењу са РАН виших молекулских маса. Анализом РАН у узорцима седимента примећен је обрнут случај. У узорцима седимента највећи допринос укупној концентрацији РАН имају РАН виших молекулских маса. Сличну расподелу РАН уочили су Montuori и сар. (2016)<sup>143</sup> праћењем њихове расподеле у узорцима воде из реке Тибер (Италија).



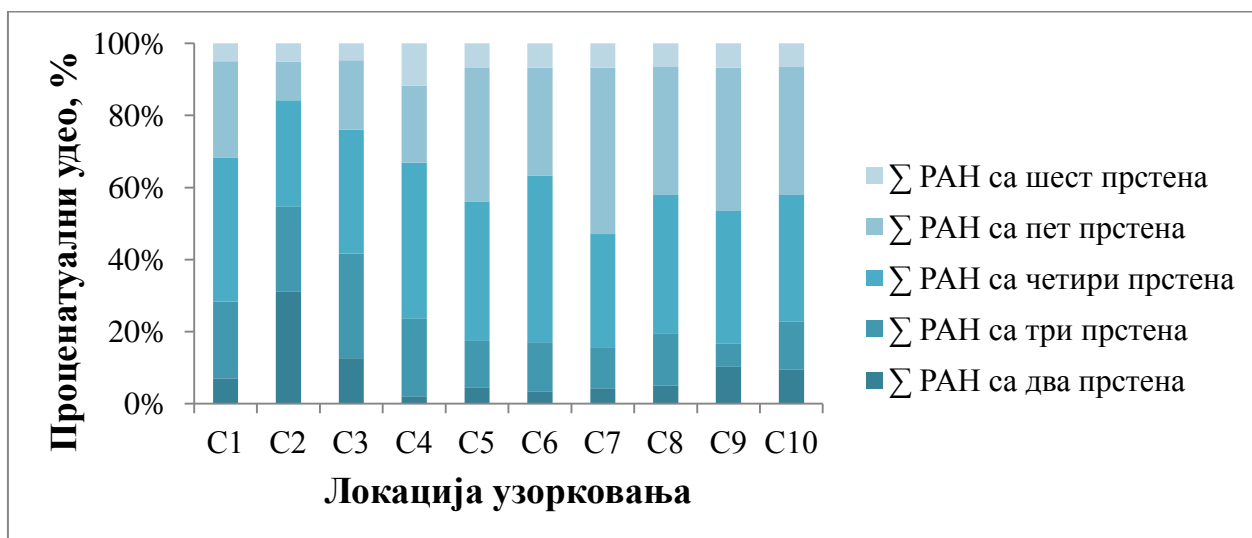
**Слика 14.** Профил РАН са различитим бројем кондензованих бензенових прстенова у односу на укупну количину измерених РАН

Како је већ раније споменуто, концентрације 16 US EPA РАН кретале су се у опсегу од < МДК до 0,077  $\mu\text{g/l}$ . Опсег измерених концентрација упоредив је са концентрацијама РАН измереним у рекама Лаба and Везер, Немачка (10,0–40,0  $\text{ng/l}$ )<sup>155</sup> и енгл. Jiulong River Estuary, Кина (28,6–48,5  $\text{ng/l}$ ).<sup>156</sup> Додатно, опсег измерених концентрација 16 US EPA РАН био је мањи него у рекама чији су резултати објављени у оквиру следећих истраживања: река Гомти, Индија (60–84 210  $\text{ng/l}$ )<sup>157</sup>; река Дунав, Мађарска (25,0–1208,0  $\text{ng/l}$ )<sup>158</sup>; Сунгари, Кина (163,5–2746,2  $\text{ng/l}$ )<sup>159</sup>, итд. Током свеобухватног истраживања реке Дунав и њених притока, JDS3<sup>2</sup>, квантификовано је осам РАН који према директиви 2013/39/EU<sup>30</sup> припадају групи приоритетних једињења. Нафтаген је измерен са максималном концентрацијом од 0,0401  $\mu\text{g/l}$ , док је у оквиру овог истраживања фенантрен измерен са максималном концентрацијом од 0,0393  $\mu\text{g/l}$ .

#### 4.6.2. Седимент

Од укупно 50 анализираних РАН, измерене су концентрације за 27 једињења у концентрационом опсегу од 58,9  $\mu\text{g/kg}$  (C9) до 1 471  $\mu\text{g/kg}$  (C1) (средња концентрација 566  $\mu\text{g/kg}$ ). Када се упореди профил измерених РАН у испитиваним узорцима седимента (слика 15), може се уочити јединствен начин расподеле. Заступљенији су РАН са средњом и високом молекулском масом у односу на РАН са нижим молекулским масама. Оваква расподела може се објаснити чињеницом да РАН са већим бројем ароматичних прстенова представљају стабилније молекулске структуре са већом тачком кључања и самим тим мање су подложни испаравању<sup>150</sup> посебно током летњег периода. Додатно, РАН већих молекулских маса мање су подложни утицају микробиолошке деградације у поређењу са РАН са мањим бројем ароматичних прстенова.

Слична расподела са значајним учешћем РАН са четири и пет ароматичних прстенова објављена је у истраживању Montuori и сар. (2016)<sup>143</sup> у којем су анализирани 16 US EPA РАН у седименту из реке Тибер (Италија). Нафтален и алкиловани дериват 2,6-диметил нафтален измерени су са највећом учесталошћу појављивања (Табле 13) у поређењу са осталим РАН.



Слика 15. Профил РАН са различитим бројем ароматичних прстена у односу на укупну количину измерених РАН

У циљу процене извора (порекла) ПАН (пирогени или петрогени извори) израчунати су следећи односи (табела 15):

- метилфенантрени (1-,2-,3- и 9 метил фенантрени) / фенантрен (MP/Pha)<sup>160,161</sup>
- флуорантен / (флуорантен + пирен) (Fla / (Fla +Pyr));<sup>162</sup>
- флуорантен / пирен (Fla / Pyr);<sup>162</sup>
- сума ПАН високих молекулских маса (од четири до шест ароматичних прстенова, HMW) / сума ПАН ниских молекулских маса (ПАН са два и три ароматична прстена, LMW).<sup>162</sup>

**Табела 15.** Дијагностички односи коришћени за утврђивање порекла ПАН

| Однос једињења                                     | Петрогено порекло | Пирогено порекло |
|--|-------------------|------------------|
| Флуорантен/Пирен (Fla / Pyr)                       | <1                | >1               |
| Флуорантен/(Флуорантен + Пирен) (Fla / (Fla +Pyr)) | <0,5              | >0,5             |
| Метилфенантрени / Фенантрен (MP/Pha)               | >2                | <1               |
| LMW/HMW  | >1                | <1               |

Однос MP / Pha био је мањи од 1 на свим испитиваним локацијама (табела 16) указујући на пирогени извор ПАН.<sup>161</sup> Однос Fla/ (Fla + Pyr) био је у опсегу од 0,40 до 0,50 на локацијама С2, С3 и С4 што указује на порекло од процеса сагоревања нафте и сирове нафте,<sup>162</sup> док је на осталим локацијама однос Fla/ (Fla + Pyr) био већи од 0,5 сугеришући пирогено порекло ПАН у испитиваним узорцима седимента. Однос LMW / HMW на свим локацијама био је мањи <1, указујући на пирогено порекло ПАН, што потврђују и израчунате вредности за однос флуорантен/пирен.



**Табела 16.** Дијагностички односи РАН на испитиваним локацијама

| Локација<br>узорковања | C1   | C2   | C3   | C4   | C5   | C6   | C7   | C8   | C9   | C10  |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| MP/P                   | 0,5  | 0,1  | 0,8  | 1,0  | 0,7  | 0,6  | 0,6  | 0,8  | -*   | 0,7  |
| Fla/(Fla+Pyr)          | 0,6  | 0,47 | 0,54 | 0,49 | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  | 0,6  |
| Fla/Pyr                | 1,2  | 0,9  | 1,2  | 1,0  | 1,4  | 1,4  | 1,5  | 1,5  | 1,4  | 1,5  |
| LMW/HMW                | 0,37 | 0,98 | 0,63 | 0,21 | 0,14 | 0,18 | 0,16 | 0,21 | 0,14 | 0,16 |

\*није израчуната вредност датог индекса јер одговарајући РАН није измерен

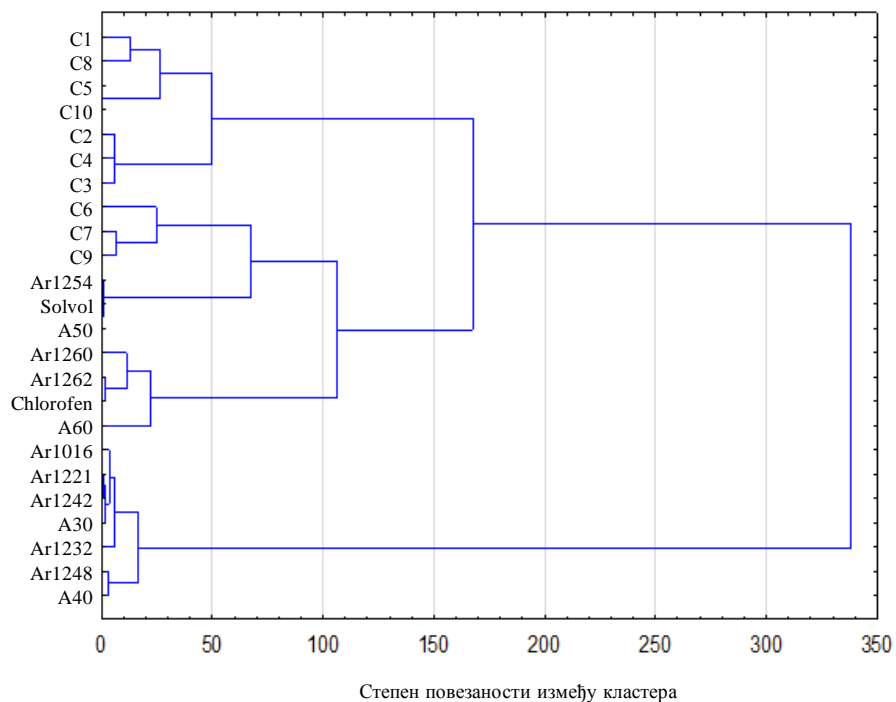
Када је реч о РСВ, од укупно деведесет РСВ који су били саставни део инструменталне методе, 47 је измерено барем у једном узорку седимента у концентрационом опсегу од 0,928  $\mu\text{g/kg}$  (C7) до 32,1  $\mu\text{g/kg}$  (C2) (табела 13). Већина ранијих истраживања бавила су се анализом узорака животне средине на садржаје РСВ пратећи смесу од шест тзв. индикаторских РСВ (PCB 28, 52, 101, 138, 153 и 180). Средња вредност суме измерених индикаторских РСВ ( $\sum\text{PCB}_6$ ) износила је 1,6  $\mu\text{g/kg}$  и била је четири пута нижа од средње вредности  $\sum\text{PCB}_6$  (6,4  $\mu\text{g/kg}$ ) измереним у оквиру JDS2 истраживања<sup>38</sup> (табела 17). У табели 17 приказани су резултати  $\sum 16$  EPA US PAH и  $\sum\text{PCB}_6$  одређени у оквиру у оквиру JDS2 истраживања.

**Табела 17.** *Поређење концентрација  $\sum$ US EPA PAH и  $\sum\text{PCB}_6$  у седименту са JDS2<sup>38</sup>*

|                        | Класа                | JDS2,<br>$\mu\text{g/kg}$ | Ово<br>истраживање,<br>$\mu\text{g/kg}$ | Класа              | JDS2,<br>$\mu\text{g/kg}$ | Ово<br>истраживање,<br>$\mu\text{g/kg}$ |
|------------------------|----------------------|---------------------------|---|--------------------|---------------------------|---|
| Средња вредност        |                      | 493                       | 355                                     |                    | 6,4                       | 1,6                                     |
| Медијана               |                      | 407                       | 254                                     |                    | 4,3                       | 1,2                                     |
| Минимална<br>вредност  | $\sum 16$ EPA<br>PAH | 111                       | 29,7                                    | $\sum\text{PCB}_6$ | 1,5                       | 0,3                                     |
| Максимумна<br>вредност |                      | 1,135                     | 1,047                                   |                    | 46                        | 6,1                                     |
| 25-перцентилни<br>ранг |                      | 220                       | 170                                     |                    | 3                         | 0,5                                     |
| 75-перцентилни<br>ранг |                      | 712                       | 367                                     |                    | 6,3                       | 1,7                                     |

У циљу процене комерцијалне формулације (смесе) РСВ из које потичу измерени РСВ у овом истраживању, примењена је кластер анализа. Као улазни подаци за СА коришћени су литературно доступни подаци о уделу појединачних конгенера РСВ у смеси најчешће коришћене формулације РСВ на територији Европе укључујући Chlorphen (Немачка), Aroclor (САД), Sovol (Русија), и Chlorofen (Пољска).<sup>32</sup> Пошто не постоје прецизни подаци о формулацијама РСВ коришћених у Србији до забране њихове употребе, у циљу примене СА, претпостављено је да би то могле да буду неке од горе споменутих формулација. У истраживању Takasuga и сар. (2006)<sup>163</sup> објављени су подаци о уделима (профилу) укупно 24 најзаступљенија конгенера РСВ у споменутих

формулацијама. СА извршена је са подацима из истраживања Takasuga и сар. (2006)<sup>163</sup> узимајући у обзир и податке о уделу истих 24 конгенера РСВ измерених у оквиру овог истраживања. Дендрограм са добијеним подацима након примене СА приказан је на слици 16. Формулације РСВ са процентним (%) уделом хлора коришћене су за улазне податке, за кластер анализу: Kanechlor, Јапан (КС-300 (43,0%), КС-400 (49,2%); КС-500 (55,4%), КС-600 (60,5%); Chlorphen, Немачка (А-30 (42,3%), А-40 (48,8%), А-50 (54,7%), А60 (59,3%)); Aroclor, САД (А1016 (42,1%), А1221 (24,4%), А1232 (34,0%), А1242 (43,0%), А1248 (48,2%), А1254 (55,1%), А1260 (60,7%), А1262 (61,9%)); Sovol (55,1%), Русија; Chlorofen (64,4%), Пољска.



**Слика 16.** Дендрограм хијерархијске кластер анализе различитих формулација РСВ<sup>32</sup>

На слици 16 уочава се да РСВ измерени на испитиваним локацијама формирају кластер са неколико формулација РСВ. На основу добијених резултата може се закључити да су у Србији, тј. на територији северне Србије, коришћене формулације РСВ које се истичу са значајним процентним (%) уделом хлора као што су на пример Sovol (55,1%) и А1254 (55,1%).

Међу органохлорним пестицидима (ОСР) измерени су DDT и његови деградациони продукти DDD и DDE, HCH и диелдрин (табела 13). Већи број органохлорних једињења измерен је у седименту у поређењу са бројем измерених органохлорних једињења у узорцима воде са истих локација. Међу постојаним органохлорним једињењима, DDT и његови деградациони продукти DDD и DDE ( $\Sigma$ DDT) измерени су у највећим концентрацијама. Концентрациони опсег измерене  $\Sigma$ DDT кретао се од 0,455–61,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Концентрациони опсег  $\Sigma$ DDT био је у истом нивоу са концентрацијом  $\Sigma$ DDT објављеном у оквиру истраживања Torres и сар. (2002) у којем је праћено присуство  $\Sigma$ DDT у седименту из реке Амазон (Бразил).<sup>164</sup>

Међу локацијама са високом концентрацијом измерене  $\Sigma$ DDT издвојиле су се две локације на реци Дунав у близини Новог Сада (C7 и C8) на којима су  $\Sigma$ DDT биле 16,8 and 61,2  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , редом. На осталим локацијама  $\Sigma$ DDT кретале су се у опсегу од 0,542 до 6,48  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Дати концентрациони опсег, који не укључује концентрације са локација у близини Новог Сада (C7 и C8), истог је реда величина као и у оквиру истраживања Montuogi и сар. (2016b)<sup>142</sup> и Kazaragi и сар. (2012) где се  $\Sigma$ DDT кретала у опсегу 0,66–10,02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  и 0,02–7,15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  за седимент из река Тибер (Италија) и Арц (Француска), редом.

С циљем процене да ли се ради о новим уносима DDT (иако је званична употреба и промет овог пестицида забрањена) или је реч о акумулираним, с обзиром на његову постојаност у животној средини, примењени су уобичајено коришћени дијагностички односи DDT и његових деградационих продуката. Додатно, порекло DDT указује да ли се ради о употреби техничког DDT односно дикофола. Дикофол је имао широку примену у пољопривредној производњи као акарицид<sup>26</sup> пре жетве и то након забране производње и промета органохлорних пестицида. Дикофол и технички DDT имају сличну структуру па самим тим исказују сличне негативне ефекте, односно понашање, у животној средини по питању постојаности, биоаккумуляције, утицаја на здравље људи и животиња.<sup>165</sup> У техничком DDT однос о,p'-DDT и p,p'-DDT креће су у опсегу од 0,2 до 0,3, док код дикофола овај однос обично се креће од 1,3 до 9,3, у неким случајевима и преко 9,3.<sup>166</sup> Однос о,p'-DDT и p,p'-DDT кретао се у опсегу од 0,5 до 3,9 на локацијама C7–C9. На

---

<sup>26</sup> Акарициди се користе за сузбијање прегалија

осталим испитиваним локацијама није се могао израчунати однос јер су концентрације p,p'-DDT биле испод границе детекције примењене методе. Поред тога, на свим испитиваним локацијама концентрације o,p'-DDT биле су изнад границе детекције методе (табела 13). На основу наведеног може се закључити да је однос o,p'-DDT и p,p'-DDT вероватно већи од 1,3 на свим испитиваним локацијама што указује да се измерене концентрације DDT могу повезати са употребом дикофола.

У циљу испитивања хронологије уноса DDT у животну средину однос три главне компоненте (DDT, DDE и DDD) израчунат је према једначини 17.

$$\text{Дијагностички однос} = \frac{(\text{DDE} + \text{DDD})}{\text{DDE} + \text{DDD} + \text{DDT}} \quad (17)$$

Дијагностички однос DDT указује на остатке „старог“ уноса DDT уколико је тај однос већи од 0,5 односно на датој локацији постоји нови унос DDT уколико је дијагностички однос DDT мањи од 0,5.<sup>167,13</sup> У оквиру овог истраживања на свим локацијама дијагностички однос DDT био је већи од 0,5 (табела 13) указујући да не постоје нови уноси DDT у животну средину било кроз технички DDT или дикофол.

Измерена концентрација p,p'-DDT на локацији С9 (Нови Сад) (0,045 µg/kg) далеко је испод измерене концентрације истог једињења у оквиру истраживања из 2007. године,<sup>13</sup> када је на овој локацији измерена концентрација износила 6,31 µg/kg. На основу наведеног може се закључити да је током периода од скоро 10 година дошло до смањења концентрације p,p'-DDT јер није било нових уноса.

Када је реч о ΣНСН, концентрациони опсег у ком су ова једињења квантификована у узорцима седимента кретао се од <LOQ (С6, С8, и С9) до 1,03 µg/kg (С3). Резултат добијен за концентрацију ΣНСН на локацији С9 упоредив је са претходним истраживањем.<sup>13</sup> Слично као и код дискусије резултата везаних за присуство DDT у животној средини (седименту), рачунањем односа између НСН може се проценити тип пестицида (технички НСН или линдан) примењиван на датом локалитету.<sup>168</sup> Наиме, уколико је однос изомера α-/γ-НСН између 4,6 и 5,8, ради се о примени техничког НСН, док линдан карактерише однос споменутих изомера близак нули.<sup>169</sup> Однос α-/γ- НСН на

свим испитиваним локацијама био је мањи од 2,2 наводећи на закључак да је реч о употреби линдана.

## 4.7. Новооткривена загађујућа једињења

### 4.7.1. Површинске воде

Из групе фармацеутски активних једињења измерене су концентрације кафеина (учесталост појављивања 80%), карбамазепина (50%), ибупрофена (5%) док из групе једињења која потичу из препарата за одржавање личне хигијене измерене су концентрације L-ментола (90%) и диетилгуоламид (85%) поред осталих једињења измерених са нижом учесталошћу појављивања.

Кафеин је измерен у опсегу од 0,131  $\mu\text{g/l}$  до 5,54  $\mu\text{g/l}$  (средња вредност 1,01  $\mu\text{g/l}$ ). На локацијама PB3 и PB2 измерене су највеће концентрације кафеина 5,54  $\mu\text{g/l}$  и 3,61  $\mu\text{g/l}$ , редом. Опсег у ком је узмерен кафеин може се упоредити са резултатима приказаним у оквиру прегледног рада који се бавио присуством микрополутаната у површинским водама; резултати су представљени као средње вредности или медијане (није наведено у истраживању) и као максимално измерене вредности. Кафеин се у површинским водама квантификује са 0,96  $\mu\text{g/l}$  (средња вредност или медијана) и 40  $\mu\text{g/l}$  (максимално измерена вредност) са учесталошћу појављивања од 95%.<sup>4</sup> У свеобухватном истраживању реке Дунав и његових притока<sup>2</sup> измерен је кафеин са максималним концентрацијама у рекама Велика Морава, Русенски Лом (Бугарска) и Арђеш (Румунија) у опсегу од 800 до 1700  $\text{ng/l}$ , док су концентрације у свим осталим притокама биле на истом нивоу или мање од средње вредности концентрације кафеина у реци Дунав (0,261  $\mu\text{g/l}$ ). Максимално измерене концентрације у оквиру JDS3 биле су и даље испод максимално измерених концентрација кафеина у овом истраживању (5,54  $\mu\text{g/l}$  PB3 и 3,61  $\mu\text{g/l}$  PB2).

Карбамазепин, лек из групе антиепилептика, измерен је у концентрационом опсегу од 0,094  $\mu\text{g/l}$  до 0,473  $\mu\text{g/l}$  (средња вредност 0,248  $\mu\text{g/l}$ ). Измерене концентрације карбамазепина веће су у односу на опсег измерених концентрација из истраживања Murray и сар. (2010)<sup>4</sup> (0,075  $\mu\text{g/l}$ , средња вредност/медијана), али истовремено и ниже у односу на максимално измерену концентрацију (12  $\mu\text{g/l}$ ). Током JDS 3,<sup>2</sup> карбамазепин је измерен у

сваком од анализираних узорака (број узорака = 71) у концентрационом опсегу од 3,6 ng/l до 68 ng/l (средња вредност 26 ng/l). У истраживањима која су се бавила анализом 81 фармацеутски активног једињења у различитим типовима вода у Републици Србији (површинске, подземне, пијаћа вода и индустријске отпадне воде) <sup>23</sup>, карбамазепин је измерен са највећом учесталашћу појављивања (72,73%, број узорака = 11) у површинским водама. Измерене концентрације карбамазепина кретале су се у опсегу од 2,4 ng/l (лимит детекције методе) до 35,5 ng/l. Концентрације карбамазепина у 11 узорака површинских вода узоркованих 2012. године мање су у односу на измерене концентрације карбамазепина у оквиру овог истраживања.

Диетилтуоладимд (средство које се користи као инсектицид) има широку примену за одбијање инсеката и примењује се наношењем на одећу или кожу. Ово једињење измерено је у концентрационом опсегу од 0,006 µg/l до 0,125 µg/l. Када се упореди са резултатима приказаним у истраживању Muggau и сар. (2010)<sup>4</sup> (0,06 µg/l (медијана или средња вредност, 1,1 µg/l максимално измерена концентрација), може се уочити да се измерене концентрације диетилтуоладимда у оквиру овог истраживања налазе ближе средњој/медијани вредности него максималној измереној вредности.

4-терц-Октилфенол (4-t-OP) измерен је са високом учесталашћу појављивања (72%) у испитиваним узорцима са опсегом измерених вредности од 0,006 µg/l до 0,015 µg/l (средња вредност 0,009 µg/l). У истраживању Muggau и сар. (2010)<sup>4</sup> медијана/средња вредност и максимална концентрација 4-t-OP у површинским водама биле су 0,013 µg/l и 0,56 µg/l, редом са ниском учесталашћу (8%). У оквиру овог истраживања учесталост појављивања била је значајно већа (72%) с разликом да су измерене концентрације биле ближе средњој/медијани него максималној измереној концентрацији у односу на резултате одређене у оквиру истраживања Muggau и сар. (2010).<sup>4</sup> 4-t-OP и 4-нонилфенол имају широку примену у производњи алкилфенол полиетоксилата (енгл. alkylphenol polyethoxylates, APEs), сурфактаната.<sup>170</sup>

Бисфенол А (BPA), једињење које је нашло широку примену у хемијској индустрији, а користи се за побољшавање карактеристика пластике као антиоксидант у козметичким препаратима, итд., измерен је у концентрационом опсегу од 0,028 µg/l до

0,407 µg/l (учесталост појављивања од 39%). Током JDS 3 истраживања,<sup>2</sup> бисфенол А измерен је са изразито ниском учесталошћу појављивања од свега 6% (максимална измерена концентрација била је 1,94 µg/l, а граница детекције методе износила је 0,1 µg/l). Ниска учесталост појављивања последица је недовољно ниске вредности границе детекције методе примењене за анализу бисфенола А у оквиру JDS 3<sup>2</sup> истраживања.

Естри фталне киселине (диметил фталат, диетил фталат, ди-*n*-бутил фталат, Bis(2-етилхексил)фталат, Di-*n*-октил фталат, Di (2-етилхексил) адипат и трибутилфосфат) кватификовани су у узорцима површинских вода у концентрационом опсегу од 0,026 µg/l до 0,687 µg/l (0,134 µg/l средња вредност). Диметилфталат измерен је са највећом учесталошћу појављивања од 72%, док је ди (2-етилхексил) фталат измерен са највећом концентрацијом (0,676 µg/l). Интересантно је споменути да је максимална ΣРАЕ измерена у узорцима површинске воде из делте реке Џуђјан (Бисерна река), Кина<sup>171</sup> била 20 µg/l, док је ди-*n*-бутил фталат детектован у свим анализираним узорцима у концентрацијама које су достизале 1520 ng/l у узорцима површинске воде из Кине.<sup>172</sup> Публиковани резултати указују да је присуство естара фталне киселине у узорцима воде анализираних у оквиру овог истраживања далеко испод уобичајено измерених концентрација естара фталне киселине у узорцима из делова света који се сматрају угроженим по питању стања квалитета животне средине.

Укупан број пестицида анализираних у узорцима воде и седимента износио је 452.<sup>8</sup> Од укупног броја анализираних пестицида само девет је измерено у барем једном узорку површинске воде. Овако мали број измерених пестицида у површинским водама може се повезати са периодом узорковања. Узорковање воде извршено је у септембру 2014. године. Примена пестицида за поспешивање пољопривредне производње најинтензивнија је у периоду од новембра до јуна. Из тог разлога, присуство пестицида у површинским водама, које је условљено њиховим спирањем са пољопривредних површина, смањено је. До закључака везаних за ниске учесталости појављивања пестицида дошло се и у оквиру JDS3 истраживања<sup>2</sup> у којем је такође узорковање извршено у истом периоду као и у овом истраживању. Поред тога, како је наведено у JDS3 истраживању, спирање са пољопривредних површина најинтензивније је у октобру јер представља период интензивних падавина.



Хексахлорбензен и метолахлор измерени су са учесталашћу појављивања од 100% и 44%, редом. Употреба хексахлорбензена као фунгицида забрањена је у већини земаља давне 1970. године због забринутости да овај фунгицид може да испољи нежељене ефекте по животну средину и здравље људи.<sup>173</sup> Хексахлорбензен карактерише дуготрајно време полураспада у матриксама животне средине (ваздух, вода, седимент) и због тога је изразито постојан када се нађе у животној средини.<sup>174</sup> Хексахлорбензен такође је квантификован са високом учесталашћу појављивања (70%) у узорцима седимента.<sup>32</sup> Када је реч о присуству хексахлорбензена у узорцима површинских вода широм света, нивои у којима је овај фунгицид квантификован су генерално испод 1 ng/l. У одређеним случајевима хексахлорбензен квантификован је изнад 1 ng/l и то у ефлуенту индустријски отпадних вода или у узорцима воде који су били оптерећени претходним спирањем загађујућих једињења са земљишта.<sup>173</sup> Хексахлорбензен квантификован је у опсегу од 0,0004–0,0010 µg/l, што је у сагласности са претходним извештајима о присуству овог једињења у површинским водама.

Метолахлор измерен је у концентрацијама мањим од 0,021 µg/l. У истраживањима која су спровели Székács и сар. (2015)<sup>175</sup> вршено је праћење присуства метолахлора у површинским и подземним водама у Мађарској у периоду од 1990. до 2015. године. Учесталост појављивања метолахлора износила је 19% док су се концентрациони опсежи у узорцима површинских вода кретали од 1 ng/l до 56 000 ng/l. Сви остали пестициди, који су такође били предмет овог истраживања (бутилат, 1,4-дихлорбензен, 2-фенилфенол), квантификовани су са учесталашћу појављивања испод 10% (табела 12).

#### 4.7.2. Седимент

Новооткривена загађујућа једињења измерена у оквиру овог истраживања значајно доприносе укупном проценту измерених једињења (слика 12). Ди-*n*-бутил фталат, бис (2-етилхексил) фталат и бутилбензил фталат једини су измерени су естри фталне киселине у испитиваним узорцима седимента. DBP и DEHP су естри фталне киселине са значајним уделом у индустријској производњи. DEHP измерен је на две локације, C10 и C2, у концентрацијама од 286 µg/kg и 1429 µg/kg, редом. Током JDS3 истраживања,<sup>2</sup> DEHP измерен је у концентрационом опсегу од 1 – 6 mg/kg на делу реке Дунав који протиче кроз

територију Републике Србије (од 1000 до 1500 km). Као и за већину других загађујућих једињења, највећа измерена концентрација ДЕНП забележена је на локацији С2.

Укупна  $\Sigma$ РАЕ квантификована у оквиру овог истраживања кретала се у опсегу од 1,20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (С9) до 1429  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (С2) (средња вредност 657  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Ради поређења, средња вредност РАЕ била је преко пет пута мања од средње вредности израчунате за  $\Sigma$ РАЕ (3900  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) у оквиру истраживања која су се бавила анализом седимента у Вијетнаму.<sup>150</sup> С друге стране, резултати добијени у оквиру овог истраживања упоредиви су са резултатима ( $\Sigma$ РАЕ износила је 927  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) добијеним у оквиру истраживања анализе седимента из реке енгл. Jiang Nan у Кини.<sup>176</sup> У оквиру истраживања Wang и сар. (2014),<sup>177</sup> РАЕ праћени су у 34 узорака седимента из река у Ђангсу провинцији, Кина, где су се опсежи измерених вредности  $\Sigma$ РАЕ кретали од 2,3 до 80,1  $\text{mg}/\text{kg}$  (средња вредност  $13,2 \pm 14,7$   $\text{mg}/\text{kg}$ ). Максимална  $\Sigma$ РАЕ добијена у оквиру овог истраживања (1429  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) мања је од средње вредности  $\Sigma$ РАЕ одређене у оквиру истраживања Wang и сар. (2014).<sup>177</sup> Као и у оквиру овог истраживања, ДЕНП и ДВР били су доминантни РАЕ измерени у оквиру истраживања Wang и сар. (2014).<sup>177</sup> Стандард о граничним вредностима присуства загађујућих једињења у речном седименту (EQS, Environmental Quality Standards, Substance Data Sheet, 2005),<sup>178</sup> дефинисао је да је 100  $\text{mg}/\text{kg}$  ДЕНП еколошки прихватљива вредност. Измерене концентрације ДЕНП у оквиру овог истраживања биле су далеко испод EQS.

Додатно, на испитиваним локацијама измерено је **17 једињења** која спадају у групу једињења која улазе у састав **препарата за кућну хемију или одржавање личне хигијене** као и **10 једињења** која спадају у **хемикалије са широким употребом у индустрији** у различитим производним процесима. Међу њима су се издвојила следећа једињења: дезифицијенси (фенол, 3-метил фенол, 4-метил фенол), метил естри масних киселина (метил додеканоат, метил миристанат, метил палмитат), једињења која се примењују у козметичким препаратима (антраквинон), једињења која се излужују из пнеуматика (на пример 2-метоксифенол), интермедијери у органским синтезама (2,4-диметил фенол, бисфенол А) (табеле 13). Међу седамнаест једињења која припадају групи једињења која улазе у састав препарата за кућну хемију и одржавање личне хигијене, бензил алкохол (16,7–185  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) и фенилетил алкохол (0,887–12,8  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) измерени су са учесталосту појављивања од 100%. 2-фенокси етанол такође је измерен на свим испитиваним

локацијама. Сквален, који је нашао примену у разним врстама вакцина и препаратима за „достављање“ лекова до циљаног органа, такође је измерен на свим испитиваним локацијама (табела 13).

Једињења која се користе при производњи пнеуматика ради постизања оптималних особина излужују се из пнеуматика као последица абразије која се јавља због интензивног контакта пнеуматика са асфалтном подлогом. Као последица спирања са путева, обично након падавина, ова једињења доспевају у површинске воде. Током животног века пнеуматика (употребе на возилима до замене), 12% почетне масе пнеуматика заврши у животној средини као последица абразије пнеуматика о чврсту фазу (асфалт). Различити вулканизациони агенси и антиоксиданси додају се у смесу током производње пнеуматика.<sup>179</sup> Четири једињења из групе једињења која улазе у састав пнеуматика при њиховој производњи измерена су у узорцима седимента, 4-хидрокси-3,5-диметокси бензалдехид, 2(3Н)-бензотиазолон, 2-фенокси-етанол и 2-метоксифенол у концентрационом опсегу (израженом као сума једињења на свакој локацији) од 27,6 до 703  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Опсег измерених концентрација једињења која се излужују из пнеуматика био је упоредив са резултатима (76 до 792  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) презентованим у оквиру истраживања Kadokami и сар. (2013)<sup>69</sup> у којем је испитиван седимент из енгл. Докај залива, Јапан.

3- и 4-метилфеноли, који припадају групи крезола, измерени су са високом учесталашћу појављивања (90%) у концентрационом опсегу од 1,47 до 684  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Изомери крезола имају широку употребу као прекурсори у синтези пестицида, дезифицијенаса, презерватива, експлозива, итд. Додатно, као антиоксиданти користе се за стабилизацију уља за подмазивање, горива, гума, полимера, итд.<sup>180</sup>

Једињења која се користе као интермедијери у органским синтезама квантификована су са учесталашћу појављивања мањом од 30% са изузетком 3- и 4-терц-бутил фенола који је измерен на свим локацијама и карбазола који је измерен са учесталашћу појављивања од 60%. 3- и 4-терт-бутил феноли измерени су са средњом концентрацијом од 17,6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (табела 13).

Бисфенол А измерен је на само три локације у концентрационом опсегу од 3,68  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (C5) до 17,0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  (C8). ВРА, такође је анализиран у узорцима седимента у оквиру

JDS3 истраживања<sup>2</sup> али није измерен ни у једном од анализираних узорака. Разлог за овакав резултат лежи у чињеници да је граница квантификације методе коришћене за анализу ВРА била прилично висока, 10 µg/kg.

## 4.8. Идентификација извора загађења

### 4.8.1. Површинске воде

Хеометријска техника – анализа главних компоненти примењена је за карактеризацију измерених једињења, односно, за проналажење корелације међу групама једињења као и могућим изворима загађења. Применом РСА издвојиле су се три главне компоненте (енгл. principal components, PC) са својственим вредностима (енгл. eigenvalues) већим од 1 (табела 18). Издвојене PC „објашњавају“ 78% укупне варијансе. На слици 17 приказан је тзв. „biplot“ при чему су на једном дијаграму представљени коефицијенти корелације (енгл. loadings) који повезују нове и оригиналне променљиве и координате узорака (енгл. scores). Главне компоненте представљају трансформисан облик полазних (оригиналних) променљивих које су чиниле групе загађујућих једињења (у матрици података представљају објекте) и суме концентрација класа загађујућих једињења (у матрици података представљају променљиве). Када се на истом дијаграму прикажу коефицијенти корелације и координате узорака у оквиру истог координатног система, добијају се тзв. „biplot“ дијаграми. На овај начин олакшана је интерпретација резултата, односно, проналажење повезаности између променљивих.

Стероли (фитостероли, зоостероли), фармацеутски активна једињења и једињења која улазе у састав препарата за личну хигијену и РАН позитивно корелишу са првом главном компонентом (PC1), са својственом варијансом од 47% (табела 18). На основу добијене зависности у оквиру PC1 може се претпоставити да ове класе једињења имају заједничке изворе. Наиме, побројане групе једињења вероватно потичу из индустријских и градских отпадних вода које се без претходног пречишћавања испуштају у водне реципијенте.

На „biplot“ дијаграму (слика 17) могу се уочити локације на којима је забележено присуство више од једне класе загађујућих једињења у високим концентрацијским

нивоима. Такође, анализом „biplot“ дијаграма могу се уочити и локације на којима је примећено присуство више од једне класе загађујућих једињења у ниским концентрационим опсезима. Као што се може видети са „biplot“ дијаграма, стероли, PhAC заједно са једињењима која улазе у састав препарата за личну хигијену као и PАН, имају значајну улогу као загађујућа једињења на локацијама PB2 и PB3. С друге стране, „biplot“ дијаграм показује да су локације PB7 и PB11 делимично оптерећене стеролима, хемикалијама које потичу из индустријских активности, PАН као и PhAC заједно са једињењима која улазе у састав препарата за личну хигијену.

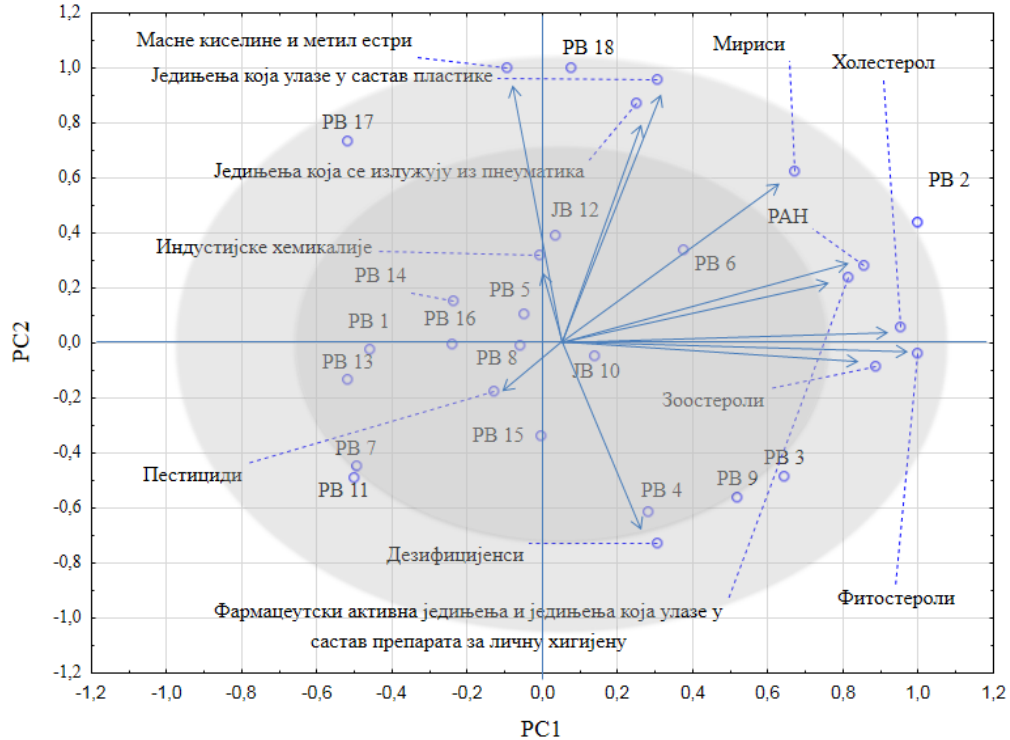
Друга главна компонента (PC2) доприноси са 21% укупној варијанси. У оквиру PC2 уочена је висока корелација међу једињењима која се излучују из пнеуматика, једињењима која улазе у састав пластике и метил естра виших масних киселина. И у овом случају слична интерпретација „biplot“ дијаграма може се користити с разликом да се анализа врши дуж у-осе. На локацији PB18, ниједно једињење које припада класи једињења која се излучују из пнеуматика, као и једињења која улазе у састав пластике, није измерено изнад граница детекције методе. Додатно, метилестри виших масних киселина измерени су у концентрацијом опсегу блиском граници детекције методе. С друге стране, дезифицијенси негативно корелишу са претходно дискутованим класама једињења која су се издвојила дуж PC2. Ово је указало да су на локацији PB18 дезифицијенси измерени у високим концентрацијама. Остале локације не могу се разматрати овим начином анализе „biplot“ дијаграма јер су коефицијенти корелација били испод 0,7 (гранична вредност значајне корелације међу члановима).

Трећа главна компонента (PC3) допринела је са 10% укупној варијанси и показала значајан степен корелације за групу пестицида и групу једињења која се доводе у везу са индустријским активностима. Порекло пестицида може се довести у везу са процесом спирања заосталих пестицида са пољопривредних површина.

**Табела 18.** Резултати добијени применом анализе главних компоненти на класе једињења измерене у оквиру овог истраживања

| Променљиве   | PC1          | PC2          | PC3                      |
|--|--------------|--------------|--------------------------|
| Дезифицијенси  | 0,292        | -0,624       | 0,528                    |
| Мириси   | 0,640        | 0,535        | 0,410                    |
| Пестициди  | -0,122       | -0,152       | <b>0,758<sup>a</sup></b> |
| Једињења која се излужују из пнеуматика  | 0,241        | <b>0,748</b> | 0,197                    |
| Фармацеутски активна једињења и једињења која улазе у састав препарата за личну хигијену | <b>0,778</b> | 0,203        | 0,097                    |
| Фитостероли  | <b>0,955</b> | -0,033       | -0,184                   |
| Холестерол   | <b>0,911</b> | 0,050        | -0,148                   |
| Једињења која улазе у састав пластике  | 0,292        | -0,820       | 0,117                    |
| Зоостероли   | <b>0,846</b> | -0,075       | -0,011                   |
| Полициклични ароматични угљоводоници   | <b>0,816</b> | 0,241        | 0,161                    |
| Масне киселине и метил естри   | -0,0091      | <b>0,858</b> | -0,156                   |
| Индустријске хемикалије*   | -0,007       | 0,275        | 0,756                    |
| Својствена вредност  | 5,7          | 2,5          | 1,2                      |
| % Својствена варијанса   | 47           | 21           | 10                       |
| % Укупна варијанса   | 47           | 68           | 78                       |

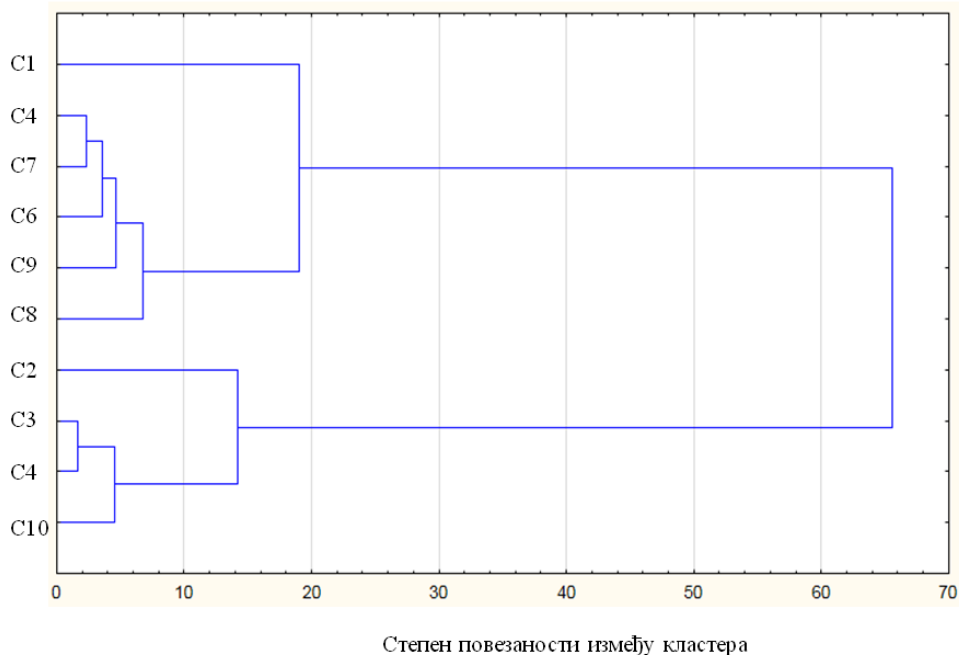
<sup>1</sup>Прва главна компонента, <sup>2</sup>Друга главна компонента, <sup>3</sup>Трећа главна компонента, Вредности које су веће од 0,700 назначене су јер представљају вредности са високим степеном корелације између главних компоненти и полазних података (варијабле), \*једињења која воде порекло из индустријских активности



Слика 17. „Biplot“ дијаграм који приказује зависност (сличности или разлике) између коефицијената корелације и координата узорака<sup>8</sup>

#### 4.8.2. Седимент

У циљу примене хеометријских техника (PCA и CA) за процену порекла загађујућих једињења и проналажења „скривених“ података при анализи великог броја резултата, полазни подаци о присуству 143 измерена органска загађујућа једињења подељени су у дванаест класа. Подела је извршена према хемијској сличности загађујућих једињења (PCB) или сличности у примени (нпр. пестициди). Дендрограм добијен након СА приказан је на слици 18.



Слика 18. Дендрограм хијерархијске кластер анализе<sup>32</sup>

Са слике 18 може се уочити неколико кластера на дендрограму. Два доминантна кластера, **први кластер** кога чине канал ДТД (локације С2 и С4), река Криваја (С3), река Бегеј (С10) (водни системи мањег капацитета) и **други кластер** кога чине велике реке Дунав и Тиса (С5–С9). У оквиру првог кластера од осталих локација које припадају водним системима мањег капацитета издвојила се локација С2. Садржај микрополутаната на локацији С2 значајно је већи у поређењу са осталим локацијама. Локација С1, иако припада каналском систему ДТД, груписана је у оквиру водених система већег капацитета с тим да се у оквиру овог кластера издвојила као засебна целина. Садржај микрополутаната на локацији С1 значајно је мањи у односу на садржаје микрополутана на осталим локацијама у оквиру Хидросистема ДТД.

На истом сету података обрађеном кластер анализом примењена је анализа главних компоненти. Издвојиле су се три РС са укупном варијансом од 82% (својствене вредности > 1, табела 19).

Прва главна компонента (РС1), са својственом варијансом од 50%, позитивно корелише са РАН, интермедијерима у органској синтези и РСВ. На основу добијених



корелација између наведених класа једињења може се претпоставити да ове групе једињења имају сличне изворе. Споменуте групе једињења углавном су повезане са отпадним водама које воде порекло из индустријске производње.

Друга главна компонента (PC2), са својственом варијансом од 20%, корелише са метил естрима масних киселина, фитостеролима, холестеролом, зоостеролима и једињењима која се излучују из пнеуматика. Наведене групе загађујућих једињења воде порекло од градских отпадних вода или се спирају са површина (у овом случају са саобраћајница).

Трећа главна компонента (PC3), са својственом варијансом од 12%, корелише са пестицидима. Пестициди углавном доспевају у животну средину (површинске воде и речни седимент) као последица спирања са пољопривредних површина.

**Табела 19.** Резултати PCA анализе измерених једињења у узорцима седимента

| Главне компоненте  | PC1                      | PC2          | PC3           |
|--|--------------------------|--------------|---------------|
| Дезифицијенси  | 0,681                    | 0,285        | 0,535         |
| Интермедијери у органској синтези                        | <b>0,760<sup>a</sup></b> | 0,213        | -0,150        |
| Пестициди  | 0,175                    | 0,222        | <b>-0,893</b> |
| Једињења која се излучују из пнеуматика                  | 0,414                    | <b>0,805</b> | -0,154        |
| Једињења која улазе у састав препарата за личну хигијену | 0,518                    | 0,372        | 0,625         |
| Фитостероли  | 0,207                    | <b>0,967</b> | 0,02          |
| Холестерол   | 0,159                    | <b>0,928</b> | 0,211         |
| Једињења која улазе у састав пластике                    | 0,549                    | 0,471        | 0,207         |
| Зоостероли   | 0,570                    | <b>0,762</b> | 0,174         |
| Полициклични ароматични угљоводоници                     | <b>0,950</b>             | -0,048       | 0,023         |
| Метил естри масних киселина                              | -0,239                   | <b>0,842</b> | -0,287        |
| Полихлоровани бифенили                                   | <b>0,851</b>             | 0,137        | 0,052         |
| Својствена вредност                                      | 6,0                      | 2,4          | 1,4           |
| % Својствена варијанса                                   | 50                       | 20           | 12            |
| % Укупна варијанса                                       | 50                       | 70           | 82            |

<sup>a</sup> вредности веће од 0,700 су подебљане у табели и показују „колико добро“ корелишу класе једињења са главним компонентама (PC1, PC2 и PC3)

## 4.9. Процена ризика по животну средину услед присуства микрополутаната

### 4.9.1. Површинска вода

Процена ризика по животну средину извршена је прерачунавањем појединачног доприноса (енгл. risk quotient, RQ) укупном ризику који потиче од измерених једињења на водене организме. Еколошки ризик процењен је за трофички ниво риба. Резултати добијени израчунавањем доприноса сваког од измерених једињења укупном ризику по животну средину приказани су у табели 20. У табели 20 приказани су подаци само за једињења која су у узорцима површинских вода измерена изнад границе детекције методе барем у једном узорку површинске воде. Прерачунавање доприноса укупном ризику могуће је само за једињења за која постоје подаци о тзв. вредностима хроничне токсичности за рибе (енгл. fish chronic value, ChV). ChV вредности добијене су коришћењем програма енгл. PBT Profiler database. Добијене вредности за ChV приказане су у табели 20 заједно са израчунатим PNEC вредностима. PNEC вредности израчунате су применом једначине 5. Детаљан опис методологије израчунавања описан је у секцији процена ризика измерених једињења на животну средину у оквиру поглавља Материјали и методе, секција 3.7. Као резултат наведеног, RQ израчунат је за 87 једињења од укупно 127 измерених у узорцима површинских вода чиме је у прорачун појединачних доприноса утицаја на животну средину ушло готово 70% измерених једињења.

Добијени резултати показали су да укупни допринос измерених једињења (енгл. hazard index, HI), који представља суму појединачних доприноса ( $\sum RQ$ ), на појединим локацијама може да испољи штетан ефекат по животну средину односно живи свет који у њој борави. На локацијама **PB5, JB12, PB14, PB16 и 17** процењен HI био је **мањи од јединичне вредности (<1)** која се сматра граничном вредношћу.

**Другим речима, на 72% локација процењени HI био је већи од јединичне вредности. Процењени HI указује на еколошки проблем по водене организме на великом броју локација.** Опсег HI вредности кретао се од 0,12 (PB17) до 2100 (PB9) (средња вредност и медијана, 120 и 220, редом). Највећа вредност HI одређена је на локацији PB9 (река Бегеј). Када се у разматрање узме допринос појединачних класа

загађујућих једињења укупном НИ на датој локацији, може се уочити да је присуство п-алкана допринело готово 99% од укупног утицаја. Допринос п-алкана укупном НИ на осталим локацијама кретао се у широком опсегу. На неким локацијама п-алкани нису измерени док је, изузимајући п-алкане измерене у узорку из реке Бегеј, највећи допринос п-алкана процењен на локацији РВ 18 (88%). На већини локација (РВ1, РВ3-4, РВ8-9, ЈВ10 и РВ18) допринос укупном НИ остварен је кроз концентрацију само једног п-алкана, п- $C_{13}H_{28}$ .

**Важно је истаћи да у случају изостављања доприноса п-алкана при израчунавању НИ, проценат локација на којима је НИ већи од јединичне вредности остаје скоро непромењен (табела 20).** Самим тим, **п-алкани** не представљају једину класу једињења чије присуство на испитиваним локацијама представља еколошки ризик.

Еколошки ризик се може посматрати и као допринос ризику појединачно измерених једињења. На пример, на локацији РВ3 процењени допринос ризику кафеина био је изнад јединичне вредности. Додатно, иако је хексахлорбензен квантификован на свим испитиваним локацијама, његов RQ био је далеко испод јединичне вредности.

Табела 20. Еколошки ризик који одређени микрополутанти изазивају по водени свет

| Редни број | Једињење                 | ChV, µg/l | PNEC, µg/l | PB 1     | PB 2     | PB 3     | PB 4     | PB 5     | PB 6     | PB 7     | PB 8     | PB 9     | PB 10    | PB 11    | PB 12    | PB 13    | PB 14    | PB 15    | PB 16    | PB 17    | PB 18    | Средња вредност | Медијана | Мин.     | Макс.    |          |          |
|------------|--------------------------|-----------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1.         | n-C9H20                  | 46        | 0.46       |          |          |          |          |          |          |          |          | 1,57E+00 |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 1,57E+00        | 1,57E+00 | 1,57E+00 | 1,57E+00 |          |          |
| 2.         | n-C10H22                 | 20        | 0.2        |          |          |          |          |          |          |          |          | 5,63E+00 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 5,63E+00 | 5,63E+00 | 5,63E+00 | 5,63E+00 |          |
| 3.         | n-C11H24                 | 8         | 0.08       |          |          |          |          |          |          |          |          | 1,64E+01 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 1,64E+01 | 1,64E+01 | 1,64E+01 | 1,64E+01 |          |
| 4.         | n-C12H26                 | 3         | 0.03       |          |          | 9,04E-01 |          |          |          |          |          | 6,69E+01 |          |          |          |          |          |          |          | 1,94E-01 |          |                 | 2,27E+01 | 9,04E-01 | 1,94E-01 | 6,69E+01 |          |
| 5.         | n-C13H28                 | 1,4       | 0,014      | 1,55E+00 |          | 5,06E+00 | 1,17E+00 | 5,40E-01 |          | 6,73E-01 | 3,64E+00 | 1,78E+02 | 2,29E+00 | 6,04E-01 | 1,07E-02 | 7,50E-02 |          |          | 8,39E-01 | 1,87E-01 |          | 1,41E+01        | 1,00E+00 | 1,07E-02 | 1,78E+02 |          |          |
| 6.         | n-C14H30                 | 0,58      | 0,006      |          |          |          |          |          |          |          |          | 4,88E+02 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 4,88E+02 | 4,88E+02 | 4,88E+02 | 4,88E+02 |          |
| 7.         | n-C15H32                 | 0,24      | 0,002      |          |          |          |          |          |          |          |          | 1,29E+03 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 1,29E+03 | 1,29E+03 | 1,29E+03 | 1,29E+03 |          |
| 8.         | Нафтаген                 | 1000      | 10         |          | 4,13E-04 | 2,37E-04 |          |          |          |          |          |          | 2,20E-05 |          |          |          |          |          | 2,20E-05 |          |          |                 | 1,74E-04 | 1,30E-04 | 2,20E-05 | 4,13E-04 |          |
| 9.         | 2-Метилнафтаген          | 400       | 4          | 9,75E-05 | 4,60E-03 | 2,20E-03 | 4,43E-04 | 1,10E-04 |          | 3,73E-04 | 2,55E-04 | 7,10E-03 | 4,35E-04 | 1,75E-04 | 2,03E-04 | 2,35E-04 | 1,78E-04 | 4,35E-04 | 2,05E-04 | 9,75E-05 | 4,78E-04 | 1,04E-03        | 2,55E-04 | 9,75E-05 | 7,10E-03 |          |          |
| 10.        | 2,6-Диметилнафтаген      | 150       | 1,5        |          | 4,05E-02 | 1,56E-02 | 5,07E-03 | 3,51E-03 | 1,22E-02 |          | 1,31E-03 | 1,41E-01 | 6,24E-03 |          | 4,33E-04 |          |          |          |          |          | 4,37E-03 | 2,31E-02        | 5,65E-03 | 4,33E-04 | 1,41E-01 |          |          |
| 11.        | 1,3-Диметилнафтаген      | 150       | 1,5        |          | 3,47E-02 | 1,88E-02 | 6,67E-03 |          |          |          |          | 1,67E-01 |          |          | 1,69E-03 | 3,47E-03 | 2,12E-03 | 1,71E-03 |          | 2,90E-03 |          | 2,47E-02        | 5,07E-03 | 1,69E-03 | 1,67E-01 |          |          |
| 12.        | 1,4-&2,3-Диметилнафтаген | 150       | 1,5        |          | 2,83E-02 | 1,46E-02 |          |          |          |          |          | 9,22E-02 |          |          | 1,65E-03 |          |          |          |          |          |          | 3,42E-02        | 2,14E-02 | 1,65E-03 | 9,22E-02 |          |          |
| 13.        | 1,2-Диметилнафтаген      | 150       | 1,5        |          | 1,46E-02 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 1,46E-02 | 1,46E-02 | 1,46E-02 | 1,46E-02 |          |
| 14.        | Аценафтилген             | 280       | 2,8        |          |          |          |          |          |          | 2,46E-04 |          | 6,43E-04 |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 4,45E-04        | 4,45E-04 | 2,46E-04 | 6,43E-04 |          |          |
| 15.        | Аценафтен                | 180       | 1,8        |          | 1,05E-03 | 2,21E-05 |          |          |          | 2,61E-04 |          | 1,79E-03 | 1,72E-03 |          |          |          |          |          | 1,72E-03 |          |          |                 | 1,09E-03 | 1,38E-03 | 2,21E-05 | 1,79E-03 |          |
| 16.        | Флуорен                  | 260       | 2,6        |          | 1,23E-04 |          |          |          |          |          |          | 7,15E-04 |          |          |          |          |          |          |          | 1,72E-03 |          |                 | 4,19E-04 | 4,19E-04 | 1,23E-04 | 7,15E-04 |          |
| 17.        | Фенантрен                | 140       | 1,4        |          | 4,32E-03 |          |          |          |          |          |          | 2,81E-02 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 1,62E-02 | 1,62E-02 | 4,32E-03 | 2,81E-02 |          |
| 18.        | 2-Метилфенантрен         | 53        | 0,53       |          | 9,74E-03 | 4,57E-03 | 6,92E-03 |          | 2,23E-03 |          |          | 8,43E-02 | 3,47E-03 | 2,40E-03 |          |          |          |          |          | 3,47E-03 |          |                 | 1,46E-02 | 4,02E-03 | 2,23E-03 | 8,43E-02 |          |
| 19.        | 1-Метилфенантрен         | 53        | 0,53       |          |          |          |          |          |          |          |          | 9,38E-02 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 9,38E-02 | 9,38E-02 | 9,38E-02 | 9,38E-02 |          |
| 20.        | 2-Фенилнафтаген          | 52        | 0,52       |          |          |          |          |          |          |          |          | 3,57E-02 |          |          |          |          |          |          | 5,87E-03 |          |          |                 | 2,08E-02 | 2,08E-02 | 5,87E-03 | 3,57E-02 |          |
| 21.        | Флуорантен               | 52        | 0,52       |          | 6,62E-03 |          |          |          |          |          |          | 2,85E-03 |          | 3,13E-03 |          |          |          | 1,27E-02 |          |          |          |                 | 6,33E-03 | 4,88E-03 | 2,85E-03 | 1,27E-02 |          |
| 22.        | Пирен                    | 52        | 0,52       |          | 7,42E-03 |          |          |          |          |          |          | 1,79E-02 | 2,69E-04 |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 7,60E-03 | 6,12E-03 | 2,69E-04 | 1,79E-02 |          |
| 23.        | Кризен & Трифенилен      | 19        | 0,19       |          | 2,37E-03 |          |          |          |          |          |          | 4,95E-03 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 3,66E-03 | 3,66E-03 | 2,37E-03 | 4,95E-03 |          |
| 24.        | Бензо(j&k)флуорантен     | 6         | 0,06       |          | 1,03E-02 |          | 1,33E-03 |          |          |          |          | 2,60E-02 |          | 2,83E-03 |          |          |          | 1,18E-02 |          | 5,00E-03 |          |                 | 9,56E-03 | 7,67E-03 | 1,33E-03 | 2,60E-02 |          |
| 25.        | Бензо(k)флуорантен       | 6         | 0,06       |          |          |          | 3,58E-02 | 4,40E-02 |          |          |          | 1,56E-01 | 1,72E-02 | 9,33E-03 |          |          | 5,33E-03 | 9,72E-02 | 1,72E-02 |          |          |                 | 4,77E-02 | 2,65E-02 | 5,33E-03 | 1,56E-01 |          |
| 26.        | Бензо(a)пирен            | 6         | 0,06       |          | 1,63E-02 |          |          |          |          |          |          | 9,33E-03 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 8,25E-03 | 8,17E-03 | 3,33E-04 | 1,63E-02 |          |
| 27.        | Индено(1,2,3-cd)пирен    | 2         | 0,02       |          |          | 5,98E-02 | 2,40E-02 |          |          |          |          | 1,85E-02 | 7,75E-02 | 1,60E-02 |          |          |          |          |          |          |          |                 | 3,89E-02 | 3,08E-02 | 1,60E-02 | 7,75E-02 |          |
| 28.        | Бензо(ghi)перилен        | 2         | 0,02       |          | 7,85E-02 | 5,11E-02 | 3,10E-02 |          |          |          |          | 3,29E-01 | 2,45E-02 | 2,70E-02 |          |          | 1,65E-02 | 4,95E-02 | 2,45E-02 | 4,20E-02 |          |                 | 5,77E-02 | 3,10E-02 | 1,65E-02 | 3,29E-01 |          |
| 29.        | 4-терц-Октилфенол        | 19        | 0,19       | 3,17E-02 | 8,03E-02 | 3,82E-02 | 7,85E-02 | 3,27E-02 | 4,79E-02 |          |          | 2,57E-02 | 5,05E-02 | 5,03E-02 | 1,45E-02 | 4,29E-02 |          |          | 2,96E-02 | 1,15E-02 |          |                 | 4,11E-02 | 3,82E-02 | 1,15E-02 | 8,03E-02 |          |
| 30.        | L-Ментол                 | 840       | 8,4        | 5,13E-03 | 5,13E-02 | 4,94E-02 | 1,02E-02 | 4,52E-03 | 2,72E-03 | 1,22E-02 | 4,05E-03 | 9,80E-03 | 5,24E-03 | 2,36E-03 | 2,53E-03 | 5,95E-03 | 2,71E-03 | 5,04E-03 | 6,19E-03 | 3,46E-03 | 2,75E-03 |                 | 1,03E-02 | 5,08E-03 | 2,36E-03 | 5,13E-02 |          |
| 31.        | Диетилтоламид            | 75        | 0,75       | 1,56E-02 | 4,06E-02 | 2,87E-02 | 2,19E-02 | 2,89E-02 | 2,09E-02 | 4,47E-02 | 2,17E-02 | 1,52E-02 | 1,66E-01 | 9,04E-03 | 8,56E-02 | 2,68E-02 | 1,06E-02 |          |          |          |          |                 | 3,35E-02 | 2,17E-02 | 8,32E-03 | 1,66E-01 |          |
| 32.        | Ибупрофен                | 4900      | 49         |          | 3,32E-03 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 |          | 3,32E-03 | 3,32E-03 | 3,32E-03 | 3,32E-03 |
| 33.        | Кафеин                   | 490       | 4,9        | 3,32E-02 | 7,37E-01 | 1,13E+00 | 2,73E-01 | 1,15E-01 | 2,39E-01 | 8,40E-02 | 1,25E-01 | 2,26E-01 |          | 4,15E-02 | 5,59E-02 | 2,68E-02 | 5,66E-02 | 3,46E-02 | 7,15E-02 | 6,23E-02 |          | 2,07E-01        | 7,78E-02 | 2,68E-02 | 1,13E+00 |          |          |
| 34.        | Карбамазепин             | 900       | 9          |          | 4,57E-02 | 5,25E-02 | 3,01E-02 |          | 2,31E-02 |          |          | 3,67E-02 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 | 2,76E-02 | 2,48E-02 | 1,04E-02 | 5,25E-02 |          |
| 35.        | Бутилат                  | 130       | 1,3        |          |          |          |          |          |          |          |          | 1,22E-02 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 |          | 1,22E-02 | 1,22E-02 | 1,22E-02 | 1,22E-02 |
| 36.        | Метилахлор               | 370       | 3,7        |          |          |          |          |          |          | 2,54E-03 | 2,94E-03 |          |          |          | 5,67E-03 | 4,78E-03 |          |          |          |          |          |                 | 4,10E-03 | 4,27E-03 | 2,54E-03 | 5,67E-03 |          |
| 37.        | 1,4-Дихлорбензен         | 960       | 9,6        |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 1,49E-04        | 1,49E-04 | 1,49E-04 | 1,49E-04 | 1,49E-04 |          |
| 38.        | 2-Фенилфенол (OPP)       | 380       | 3,8        |          | 9,62E-03 |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |                 |          | 9,62E-03 | 9,62E-03 | 9,62E-03 | 9,62E-03 |
| 39.        | Хексахлорбензен          | 12        | 0,12       | 6,39E-03 | 7,46E-03 | 8,19E-03 | 7,00E-03 | 5,44E-03 | 3,95E-03 | 7,58E-03 | 4,53E-03 | 6,52E-03 | 6,01E-03 | 4,04E-03 | 6,42E-03 | 5,69E-03 | 7,70E-03 | 3,38E-03 | 4,44E-03 | 5,83E-03 | 7,88E-03 | 6,02E-03        | 6,20E-03 | 3,38E-03 | 8,19E-03 |          |          |

Табела 20. наставак

| No. | Јединиње                                | ChV,<br>µg/l | PNEC,<br>µg/l | PB 1            | PB 2            | PB 3            | PB 4            | PB 5     | PB 6            | PB 7            | PB 8            | PB 9            | PB 10           | PB 11           | PB 12    | PB 13           | PB 14    | PB 15           | PB 16    | PB 17    | PB 18           | Средња<br>вредност | Медијана | Мин.     | Макс.    |
|-----|---|--------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|----------|-----------------|--------------------|----------|----------|----------|
| 40. | a-HCH                                   | 280          | 2,8           |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 |                 | 2,13E-04        |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 2,13E-04           | 2,13E-04 | 2,13E-04 | 2,13E-04 |
| 41. | б-HCH                                   | 280          | 2,8           |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 1,62E-04        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 1,62E-04           | 1,62E-04 | 1,62E-04 | 1,62E-04 |
| 42. | p,p'-DDE                                | 0,41         | 0,004         |                 | 4,30E-02        |                 |                 |          | 2,60E-02        |                 |                 | 4,35E-02        |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,75E-02           | 4,30E-02 | 2,60E-02 | 4,35E-02 |
| 43. | p,p'-DDD                                | 130          | 1,3           |                 |                 |                 | 3,40E-04        |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          | 1,54E-04        |          | 1,22E-04 |                 | 2,05E-04           | 1,54E-04 | 1,22E-04 | 3,40E-04 |
| 44. | 2,6-Di-терц-бутил-4-бензоквинон         | 1,7          | 0,017         |                 |                 |                 |                 |          |                 | 6,68E-01        |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 6,68E-01           | 6,68E-01 | 6,68E-01 | 6,68E-01 |
| 45. | Фенол                                   | 3600         | 36            |                 | 3,60E-03        | 1,52E-04        | 5,30E-04        |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          | 4,56E-05        |          |          |                 | 1,08E-03           | 3,41E-04 | 4,56E-05 | 3,60E-03 |
| 46. | 3-&4-Метилфенол                         | 1700         | 17            |                 | 1,19E-01        |                 | 9,10E-04        |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          | 9,22E-04        | 1,00E-03 |                 |          |          |                 | 3,05E-02           | 9,62E-04 | 9,10E-04 | 1,19E-01 |
| 47. | Бисфенол А                              | 550          | 5,5           |                 | 3,25E-02        |                 |                 | 5,16E-03 |                 | 1,20E-02        |                 |                 |                 |                 | 6,12E-03 |                 | 1,10E-02 |                 |          | 1,09E-02 | 7,41E-02        | 2,17E-02           | 1,10E-02 | 5,16E-03 | 7,41E-02 |
| 48. | Диметилфталат                           | 3300         | 33            |                 | 8,02E-04        | 3,03E-07        | 2,00E-03        | 9,93E-04 | 1,02E-03        | 1,50E-03        | 1,69E-03        | 3,38E-04        | 2,24E-03        | 1,08E-03        | 9,05E-04 | 7,83E-04        | 1,11E-03 | 2,19E-03        |          |          |                 | 1,19E-03           | 1,05E-03 | 3,03E-07 | 2,24E-03 |
| 49. | Диетилфталат                            | 820          | 8,2           |                 |                 |                 | 1,26E-02        |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 1,26E-02           | 1,26E-02 | 1,26E-02 | 1,26E-02 |
| 50. | Di-n-бутил фталат                       | 48           | 0,48          |                 |                 | 8,72E-01        |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 8,72E-01           | 8,72E-01 | 8,72E-01 | 8,72E-01 |
| 51. | Трибутил фосфат                         | 7            | 0,07          |                 | 2,00E-03        |                 | 4,01E-01        |          |                 | 1,45E-01        |                 | 1,97E-01        | 4,26E-01        |                 |          |                 | 4,46E-01 | 3,37E-01        |          |          |                 | 2,79E-01           | 3,37E-01 | 2,00E-03 | 4,46E-01 |
| 52. | Метил палмитат                          | 0,74         | 0,007         | <b>1,30E+00</b> |                 | <b>1,84E+00</b> | <b>1,02E+00</b> |          | <b>1,05E+00</b> | 5,24E-01        | 4,72E-01        | <b>1,64E+00</b> | 8,31E-01        | <b>2,17E+00</b> |          | 8,38E-01        |          | <b>1,22E+00</b> | 3,45E-01 |          |                 | 1,10E+00           | 1,04E+00 | 3,45E-01 | 2,17E+00 |
| 53. | Бензил алкохол                          | 16000        | 160           |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          | 2,81E-06        |          |          |                 | 2,81E-06           | 2,81E-06 | 2,81E-06 | 2,81E-06 |
| 54. | Фенилети алкохол                        | 23000        | 230           | 3,87E-05        |                 | 6,45E-05        | 1,00E-04        | 7,95E-05 | 2,42E-05        | 5,37E-05        | 6,02E-05        | 4,20E-05        | 9,71E-05        | 5,47E-05        |          |                 | 7,36E-05 | 6,67E-05        |          |          |                 | 6,29E-05           | 6,24E-05 | 2,42E-05 | 1,00E-04 |
| 55. | 1-Нонанол                               | 910          | 9,1           | 1,94E-03        |                 |                 | 2,49E-03        | 1,49E-03 | 2,14E-03        | 1,94E-03        |                 |                 |                 |                 | 1,31E-03 |                 | 2,48E-03 | 2,21E-03        | 1,48E-03 | 5,31E-04 | 1,25E-03        | 1,75E-03           | 1,94E-03 | 5,31E-04 | 2,49E-03 |
| 56. | alpha-Терпинеол                         | 910          | 9,1           |                 | 2,32E-02        | 1,32E-02        | 2,36E-03        |          | 8,62E-04        | 1,86E-03        | 4,20E-03        | 1,75E-03        | 1,27E-03        | 7,17E-03        | 2,19E-03 | 3,09E-03        | 8,32E-04 | 1,68E-03        | 3,10E-04 |          |                 | 4,57E-03           | 2,03E-03 | 3,10E-04 | 2,32E-02 |
| 57. | 2-фенокси-етанол                        | 65000        | 650           | 6,60E-05        | 1,14E-04        | 7,81E-05        | 7,76E-04        | 1,94E-04 | 1,79E-05        | 8,88E-05        | 6,84E-05        |                 | 8,08E-05        | 1,06E-04        | 3,04E-05 | 4,46E-05        | 4,50E-05 | 1,00E-04        | 5,00E-05 |          |                 | 1,24E-04           | 7,81E-05 | 1,79E-05 | 7,76E-04 |
| 58. | 3,5-di-терц-бутил-4-хидроксибензалдехид | 60           | 0,6           | 1,49E-02        |                 | 1,59E-02        |                 |          |                 | 9,60E-03        | 1,91E-02        |                 |                 |                 |          | 1,45E-02        | 8,93E-03 | 9,43E-03        |          |          |                 | 1,25E-02           | 1,21E-02 | 7,65E-03 | 1,91E-02 |
| 59. | Метил мистрират                         | 3            | 0,03          | 1,37E-01        |                 |                 | 1,74E-01        |          | 1,41E-01        | 7,87E-02        |                 |                 |                 | 2,14E-01        | 9,70E-02 | 1,36E-01        | 1,47E-01 | 1,18E-01        |          | 9,47E-02 |                 | 1,34E-01           | 1,37E-01 | 7,87E-02 | 2,14E-01 |
| 60. | 2-(метилтио)-бензотиазол                | 1300         | 13            |                 | 8,79E-04        | 1,40E-03        |                 |          |                 |                 | 8,98E-04        | 3,45E-03        |                 |                 | 3,85E-04 |                 |          | 6,31E-04        |          |          |                 | 1,27E-03           | 8,89E-04 | 3,85E-04 | 3,45E-03 |
| 61. | Бензотиазол                             | 210          | 2,1           |                 |                 |                 | 2,90E-04        |          |                 | 1,50E-03        | 8,62E-04        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 | 6,31E-04 |          |                 | 1,43E-03           | 1,18E-03 | 2,90E-04 | 3,17E-03 |
| 62. | Бифенил                                 | 400          | 4             |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 |                 | 4,55E-03        |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 4,55E-03           | 4,55E-03 | 4,55E-03 | 4,55E-03 |
| 63. | trans-декахидронафталин                 | 150          | 1,5           |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 1,75E-01        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 1,75E-01           | 1,75E-01 | 1,75E-01 | 1,75E-01 |
| 64. | Ацетофенон                              | 18000        | 180           |                 | 8,79E-04        | 5,60E-04        |                 | 1,65E-04 |                 | 1,71E-04        | 1,60E-04        | 3,98E-04        | 0,00E+00        | 1,40E-04        | 1,30E-04 | 1,93E-04        | 1,54E-04 | 2,11E-04        | 1,28E-04 | 1,03E-04 |                 | 2,42E-04           | 1,63E-04 | 0,00E+00 | 8,79E-04 |
| 65. | Изопрон                                 | 3300         | 33            | 1,32E-04        | 8,76E-04        | 6,26E-04        |                 | 8,91E-04 |                 | 2,19E-04        |                 |                 |                 |                 |          |                 |          | 4,97E-04        |          |          |                 | 5,49E-04           | 6,26E-04 | 1,32E-04 | 8,91E-04 |
| 66. | 2-Нафтол                                | 940          | 9,4           |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          | 4,62E-04        |          |          | 4,28E-04        | 4,62E-04           | 4,62E-04 | 4,28E-04 | 4,97E-04 |
| 67. | 2-етил-1-хексанол                       | 2500         | 25            | 4,39E-03        | 1,24E-03        | 1,82E-03        | 1,09E-02        |          | 4,29E-03        |                 | 4,43E-03        | 6,81E-03        | 9,63E-03        | 7,12E-03        | 9,75E-03 | 6,62E-03        | 9,80E-03 | 6,92E-03        | 2,54E-03 |          | 6,81E-03        | 6,21E-03           | 6,81E-03 | 1,24E-03 | 1,09E-02 |
| 68. | 2-Анисидин                              | 380          | 3,8           |                 | 8,42E-02        |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 8,42E-02           | 8,42E-02 | 8,42E-02 | 8,42E-02 |
| 69. | e-Карполактам                           | 240          | 2,4           |                 | 2,78E-02        | 6,05E-02        |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,10E-02           | 2,78E-02 | 4,73E-03 | 6,05E-02 |
| 70. | PCB#4&10                                | 46           | 0,46          |                 | 5,53E-04        | 2,50E-04        |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          | 4,73E-03        |          |                 |          |          |                 | 4,02E-04           | 4,02E-04 | 2,50E-04 | 5,53E-04 |
| 71. | PCB#8                                   | 46           | 0,46          |                 | 4,37E-03        | 1,89E-03        |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,13E-03           | 3,13E-03 | 1,89E-03 | 4,37E-03 |
| 72. | PCB#15                                  | 46           | 0,46          |                 | 3,32E-04        |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,32E-04           | 3,32E-04 | 3,32E-04 | 3,32E-04 |
| 73. | PCB#18                                  | 15           | 0,15          |                 | 7,32E-03        | 1,16E-03        | 1,41E-03        |          | 9,04E-04        |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          | 2,33E-03        | 2,62E-03           | 1,41E-03 | 9,04E-04 | 7,32E-03 |
| 74. | PCB#22                                  | 15           | 0,15          |                 | 1,16E-03        |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 1,16E-03           | 1,16E-03 | 1,16E-03 | 1,16E-03 |
| 75. | PCB#28                                  | 15           | 0,15          |                 | 1,50E-02        | 3,91E-03        |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 9,46E-03           | 9,46E-03 | 3,91E-03 | 1,50E-02 |
| 76. | PCB#33                                  | 15           | 0,15          |                 | 2,98E-03        | 9,16E-04        |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 1,95E-03           | 1,95E-03 | 9,16E-04 | 2,98E-03 |
| 77. | PCB#37                                  | 15           | 0,15          |                 | 1,12E-03        |                 | 6,77E-04        |          |                 |                 | 1,09E-03        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 9,63E-04           | 1,09E-03 | 6,77E-04 | 1,12E-03 |
| 78. | PCB#44                                  | 5            | 0,05          |                 | 2,69E-03        |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 2,69E-03           | 2,69E-03 | 2,69E-03 | 2,69E-03 |
| 79. | PCB #60                                 | 5            | 0,05          | 3,97E-03        | 1,06E-01        | 4,23E-02        | 5,42E-03        | 2,80E-03 |                 |                 |                 | 1,04E-02        | 2,27E-03        |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 2,48E-02           | 5,42E-03 | 2,27E-03 | 1,06E-01 |
| 80. | PCB #66                                 | 5            | 0,05          |                 | 3,08E-03        |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,08E-03           | 3,08E-03 | 3,08E-03 | 3,08E-03 |
| 81. | PCB#70                                  | 5            | 0,05          |                 | 3,37E-03        |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,37E-03           | 3,37E-03 | 3,37E-03 | 3,37E-03 |
| 82. | PCB#95                                  | 1,5          | 0,015         | 6,67E-03        |                 |                 |                 |          |                 |                 |                 |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 6,67E-03           | 6,67E-03 | 6,67E-03 | 6,67E-03 |
| 83. | PCB #101&90 *                           | 1,5          | 0,015         |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 7,43E-03        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 7,43E-03           | 7,43E-03 | 7,43E-03 | 7,43E-03 |
| 84. | PCB #138&158                            | 0,48         | 0,005         |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 3,15E-02        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,15E-02           | 3,15E-02 | 3,15E-02 | 3,15E-02 |
| 85. | PCB#149                                 | 0,48         | 0,005         |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 8,79E-02        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 8,79E-02           | 8,79E-02 | 8,79E-02 | 8,79E-02 |
| 86. | PCB#151                                 | 0,48         | 0,005         |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 3,28E-02        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,28E-02           | 3,28E-02 | 3,28E-02 | 3,28E-02 |
| 87. | PCB#153&168                             | 0,48         | 0,005         |                 |                 |                 |                 |          |                 |                 | 3,20E-02        |                 |                 |                 |          |                 |          |                 |          |          |                 | 3,20E-02           | 3,20E-02 | 3,20E-02 | 3,20E-02 |
|     | Еколошки НИ                             |              |               | <b>3,10E+00</b> | <b>1,72E+00</b> | <b>1,03E+01</b> | <b>3,34E+00</b> | 7,84E-01 | <b>1,45E+00</b> | <b>2,20E+00</b> | <b>4,66E+00</b> | <b>2,05E+03</b> | <b>3,61E+00</b> | <b>3,61E+00</b> | 3,30E-01 | <b>1,22E+00</b> | 7,96E-01 | <b>2,69E+00</b> | 8,37E-01 | 1,24E-01 | <b>2,11E+00</b> | 1,2E+00            | 2,2E+00  | 1,2E-01  | 2,1E+03  |
|     | Еколошки НИ без доприноса of n-алкана   |              |               | <b>1,56E+00</b> | <b>1,72E+00</b> | <b>4,33E+00</b> | <b>2,17E+00</b> | 2,44E-01 | <b>1,45E+00</b> | <b>1,53E+00</b> | <b>1,02E+00</b> | <b>3,62E+00</b> | <b>1,32E+00</b> | <b>3,00E+00</b> | 3,19E-01 | <b>1,14E+00</b> | 7,96E-01 | <b>1,85E+00</b> | 6,50E-01 | 1,24E-01 | 2,39E-01        | 1,5E+00            | 1,4E+00  | 1,2E-01  | 4,3E+00  |

#### 4.9.2. Седимент

Еколошки ризик који одређена загађујућа једињења могу да испоље по животну средину упоређен је са одговарајућим граничним вредностима објашњеним у делу докторске дисертације (материјали и методе) који се односио на еколошки ризик. Одређене концентрације микрополутаната упоређене су са граничним вредностима за загађујућа једињења; вредностима испод којих се не очекује штетан биолошки ефекат (табела 21).<sup>181</sup> На локацији С1 концентрације Pha, Fla, Pуг, Chr, В(а)А и В(а)Р превазишле су праг нивоа токсичности (енгл. threshold effect level, TEL) за ова једињења. Додатно, на локацији С2 измерене концентрације Pha, Fla и Pуг биле су изнад TEL вредности (табела 21). За сва остала једињења из групе РАН измерене концентрације биле су далеко испод TEL, а самим тим и испод средњег распона ефекта (енгл. probable effect levels, PELs).

Додатно, поређењем измерених концентрација појединачних РАН на испитиваним локацијама са референтним вредностима (циљаном вредности (ЦВ) и максимално дозвољеном концентрацијом (МДК)) дефинисаним *Уредбом о граничним вредностима загађујућих материја у површинским и подземним водама и седименту и роковима за њихово достизање*<sup>45</sup> установљено је да је на великом броју локација дошло до прекорачења ЦВ (табела 21). У табели 21 означене су локације на којима је дошло до прекорачења ЦВ. Измерене концентрације појединих РАН (антрацена, нафталена, флуорантена, бензо(а)антрацена и бензо(а)пирена) превазишле су ЦВ на готово свим испитиваним локацијама. Како су измерене концентрације РАН биле изнад ЦВ, а мање од МДК, према важећој Уредби,<sup>45</sup> надлежни орган дужан је да на датим локацијама спроведе истраживачки мониторинг у оквиру кога се процењује постојање штетног екотоксичног ефекта по живе организме.

Такође, на неколико локација забележено је прекорачење ЦВ за појединачне ОСР: DDD, DDE, DDT и суму DDT ( $\Sigma\text{DDT} = \text{DDD} + \text{DDE} + \text{DDT}$ ). На локацијама С8 и С10 као и на локацијама С2, С3, С7 и С8 измерене концентрације DDD и DDE биле су изнад МДК, редом. DDT је на свим локацијама, сем на локацији С1, измерен изнад дефинисане ЦВ.<sup>45</sup>

**Табела 21.** Поређење измерених концентрација загађујућих једињења ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) са стандардима за граничне вредности загађујућих једињења у седименту<sup>45,139,140</sup>

| Једињење                           | C1             | C2             | C3             | C4             | C5             | C6             | C7             | C8             | C9             | C10            | ЦВ <sup>а</sup> | МДК <sup>б</sup> | TEL <sup>в</sup> | PEL <sup>г</sup> | ERL <sup>д</sup> | ERM <sup>ђ</sup> |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Антрацен                           | <b>23.3</b>    | <b>15.2</b>    | <b>8.36</b>    | <b>3.20</b>    | <b>3.25</b>    | <b>3.25</b>    | <b>2.06</b>    | <b>5.60</b>    | <b>0.320</b>   | <b>1.51</b>    | 1               | 100              | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | 85               | 960              |
| Флуорен                            | 12.5           | 10.0           | 14.8           | 6.03           | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | 2.0            | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | - <sup>и</sup>  | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | 35               | 640              |
| Нафтален                           | <b>48.6</b>    | <b>139.7</b>   | <b>18.9</b>    | - <sup>3</sup> | <b>2.26</b>    | <b>2.82</b>    | n.q.           | <b>3.38</b>    | <b>1.64</b>    | <b>1.83</b>    | 1               | 100              | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | 340              | 2100             |
| Флуорантен                         | <b>217</b>     | <b>131</b>     | <b>63.3</b>    | <b>39.8</b>    | <b>50.8</b>    | <b>98.3</b>    | <b>28.7</b>    | <b>55.0</b>    | 6.84           | 23.2           | 30              | 3000             | 111              | 2355             | 600              | 3600             |
| Пирен                              | 177            | 150            | 53.3           | 41.2           | 35.9           | 68.7           | 19.7           | 37.3           | 4.75           | 15.4           |                 | - <sup>и</sup>   | 53               | 875              | 350              | 2200             |
| Фенантрен                          | <b>150</b>     | <b>158</b>     | <b>52.2</b>    | <b>20.2</b>    | <b>18.9</b>    | <b>33.8</b>    | <b>11.4</b>    | <b>23.1</b>    | - <sup>е</sup> | <b>10.7</b>    | 5               | 500              | 41.9             | 515              | 225              | 1380             |
| Бензо(а)антрацен                   | <b>62.7</b>    | <b>11.7</b>    | <b>11.9</b>    | <b>8.09</b>    | <b>19.6</b>    | <b>21.9</b>    | <b>11.0</b>    | <b>15.5</b>    | 1.45           | <b>6.60</b>    | 3               | 400              | 31.7             | 385              | 230              | 1600             |
| Бензо(а)пирен                      | <b>74.4</b>    | <b>17.7</b>    | <b>15.5</b>    | <b>11.7</b>    | <b>24.5</b>    | <b>28.1</b>    | <b>19.0</b>    | <b>20.2</b>    | 2.38           | <b>9.16</b>    | 3               | 3000             | 31.9             | 782              | 400              | 2500             |
| Бензо(к)флуорантен                 | <b>29,0</b>    | 10,5           | 4,11           | 2,52           | 14,5           | 12,7           | 5,46           | 11,6           | 1,82           | 2,75           | 20              | 200              | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   |
| Кризен <sup>с</sup>                | 65.6           | 25.5           | 18.9           | 10.7           | 21.8           | 31.2           | 17.5           | 19.8           | 2.68           | 10.2           | 100             | 11000            | 57.1             | 862              | 400              | 2800             |
| Бензо(ghi)перилен                  | 34,1           | 18,0           | 9,00           | 15,7           | 12,3           | 17,6           | 8,65           | 11,6           | 1,34           | 5,98           | 80              | 8000             | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   |
| Индено(1,2,3-cd)пирен              | 35,1           | 37,9           | 13,0           | 13,5           | 12,6           | 16,3           | 9,43           | 11,1           | 1,57           | 5,41           | 60              | 6000             | - и              | - и              | - и              | - и              |
| Дибензо(а,h)антрацен               | 6.25           | 1.19           | 1.99           | 1.76           | 2.29           | 2.95           | 2.20           | 2.43           | 0.286          | 1.16           | - <sup>и</sup>  | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | 60               | - <sup>и</sup>   |
| $\Sigma$ РАН <sup>ж</sup>          | 740            | 565            | 215            | 125            | 180            | 266            | 113            | 177            | 20,1           | 77             | 1000            | 10000            | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | 4000             | 35000            |
| $\Sigma$ US EPA PAH                | 1047           | 813            | 312            | 188            | 257            | 385            | 164            | 252            | 29.7           | 108            | - <sup>и</sup>  | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   |
| $\Sigma$ 7 канцРАН <sup>и</sup>    | 364            | 134            | 86.3           | 60.6           | 131            | 156            | 92.1           | 112            | 14.3           | 48.5           | - <sup>и</sup>  | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   |
| $\Sigma$ TEQ <sub>7канцРАН</sub>   | 103            | 28.1           | 22.6           | 17.2           | 35.2           | 40.8           | 26.7           | 29.7           | 3.59           | 13.2           | - <sup>и</sup>  | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   |
| $\Sigma$ TEQ <sub>US EPA PAH</sub> | 104            | 29.1           | 23.0           | 17.5           | 35.5           | 41.2           | 26.9           | 30.0           | 3.62           | 13.3           | - <sup>и</sup>  | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   |
| Диелдрин                           | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | 0.151          | 0.099          | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | - <sup>3</sup> | 0,5             | 450              | 2.85             | 6.67             | 0.02             | 8                |
| DDD <sup>к</sup>                   | <b>0.085</b>   | <b>0.434</b>   | <b>1.05</b>    | <b>0.364</b>   | <b>1.73</b>    | <b>0.123</b>   | <b>0.789</b>   | <b>4.36</b>    | <b>0.117</b>   | <b>2.07</b>    | 0,02            | <b>2</b>         | 3.54             | 8.51             | 2                | 20               |
| DDE <sup>к</sup>                   | <b>0.441</b>   | <b>3.84</b>    | <b>5.04</b>    | <b>0.623</b>   | <b>1.27</b>    | <b>0.303</b>   | <b>7.09</b>    | <b>48.5</b>    | <b>0.143</b>   | <b>0.94</b>    | 0,01            | <b>1</b>         | 1.42             | 6.75             | 2                | 15               |
| DDT <sup>к</sup>                   | 0.016          | <b>0.531</b>   | <b>0.392</b>   | <b>0.626</b>   | <b>0.324</b>   | <b>0.125</b>   | <b>8.95</b>    | <b>8.33</b>    | <b>0.195</b>   | <b>2.461</b>   | 0,09            | 9                | - <sup>и</sup>   | - <sup>и</sup>   | 1                | 7                |



**Табела 21. наставак**

| Једињење                        | C1          | C2           | C3           | C4           | C5          | C6          | C7          | C8          | C9           | C10         | ЦВ <sup>а</sup> | МДК <sup>б</sup> | TEL <sup>в</sup> | PEL <sup>г</sup> | ERL <sup>д</sup> | ERM <sup>ђ</sup> |
|---------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| ∑DDT                            | <b>0.54</b> | <b>4.81</b>  | <b>6.48</b>  | <b>1.61</b>  | <b>3.33</b> | <b>0.55</b> | <b>16.8</b> | <b>61.2</b> | <b>0.455</b> | <b>5.47</b> | 10              | - и              | 7                | 4450             | 3                | 350              |
| γ-НСН                           | 0.022       | <b>0.990</b> | <b>0.430</b> | <b>0.057</b> | 0.033       | - з         | 0.034       | - з         | - з.         | 0.039       | 0,05            | 20               | 0.94             | 1.38             | - и              | - и              |
| ∑PCB <sup>и</sup>               | 1,75        | 6,14         | 1,39         | 0,512        | 1,21        | 0,502       | 0,33        | 1,91        | 0,371        | 1,60        | 20              | 200              | 34.1             | 277              | 50               | 400              |
| ∑"dioxin-like" PCB <sup>ж</sup> | 0.68        | 0.55         | 0.10         | 0.03         | 0.10        | 0.05        | 0.02        | 0.37        | 0.07         | 0.12        | - и             | - и              | - и              | - и              | - и              | - и              |
| ∑TEQPCB, x10 <sup>-3</sup>      | 0.020       | 0.016        | 2.10         | 0.001        | 0.005       | 0.002       | 0.001       | 0.014       | 0.002        | 0.005       | - и             | - и              | - и              | - и              | - и              | - и              |

<sup>а</sup> ЦВ је циљана вредност испод које је негативан утицај концентрације загађујућег једињења занемарљив, <sup>б</sup> МДК максимално дозвољена концентрација која указује на вероватни негативни утицај на околину; <sup>в</sup> TEL' енгл. threshold effect level<sup>140</sup> праг нивоа ефекта; <sup>г</sup> PEL, енгл. probable effect level<sup>140</sup> средњи распон ефекта; <sup>д</sup> ERL, effect range low<sup>139</sup> низак распон ефекта; <sup>ђ</sup> ERM, effect range medium<sup>139</sup> средњи ниво ефекта; <sup>е</sup> гранична вредност за кризен дата је као сума концентрација кризена и трифенилена; <sup>ж</sup> сума нафталена, антрацена, фенантрена, флуорантена, бензо(а)антрацена, кризена, бензо(к)флуорантена, бензо(а)пирена, бензо(ghi)перилена, индено(1,2,3-cd)пирена; <sup>и</sup> гранична вредност није регулисана EQS стандардом, <sup>ј</sup> сума канцерогених ПАХ, бензо(а)антрацена, кризена, бензо(б)флуорантена, бензо(к)флуорантена, бензо(а)пирена, индено(1,2,3-cd)пирена, дибензо(ah)антрацена; <sup>з</sup> једињење није измерено на датој локацији; <sup>к</sup> сума о,р' и р,р' изомера; <sup>л</sup> односи се на суму PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180; <sup>м</sup> „dioxin-line“ PCB измерени у овом истраживању су PCB 77, 105, 118, 126, 156, 167 од укупно 11 анализираних (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167).

У делу докторске дисертације Материјали и методе описано је израчунавање укупног еквивалента токсичности за канцерогене ПАХ ( $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAH}}$ ) и US EPA ПАХ ( $\sum\text{TEQ}_{\text{US EPA PAH}}$ ). Укупни TEQ за узорке седимента кретао се у опсегу од 3,59  $\mu\text{g TEQ/kg}$  (C9) до 103  $\mu\text{g TEQ/kg}$  (C1) и од 3,62 до 104  $\mu\text{g TEQ/kg}$  (табела 21), за седам канцерогених ПАХ (BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP и DahA) и 16 US EPA ПАХ, редом. Добијени TEQ опсег за канцерогене ПАХ упоредив је са резултатима истраживања Montuori и сар. (2016)<sup>143</sup> анализе ПАХ у седименту реке Тибер (Италија), где се опсег  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAH}}$  кретао од 7,05–174,4  $\mu\text{g TEQ/kg}$ . Добијени резултати упоредиви су и са истраживањима Sarria-Villa и сар. (2016)<sup>145</sup> која се бавила анализом седимента из реке Каука (Колумбија). Добијене вредности за TEQ кретале су се у опсегу од 3,240 до 154,6  $\mu\text{g TEQ/kg}$  за  $\sum\text{TEQ}_{6\text{carPAHs}}$  (током истраживања није праћен садржај D(ah)A који спада у канцерогене ПАХ).

У истраживањима Škrbić и сар. (2005b)<sup>12</sup> из 2005. године процењена је  $\sum\text{TEQ}$  за 16 US EPA ПАХ на основу резултата анализе узорка седимента са исте локације C9. Значајно већа вредност за  $\sum\text{TEQ}_{16\text{US EPA PAH}}$  (131  $\mu\text{g TEQ/kg}$ ) израчуната је на основу анализе узорка седимента са исте локације 2005. године у поређењу са резултатом (3,62  $\mu\text{g TEQ/kg}$ ) добијеним за  $\sum\text{TEQ}_{16\text{US EPA PAHs}}$  анализом узорка седимента узоркованог након скоро десет година. Разлог за високу вредност  $\sum\text{TEQ}_{\text{US EPA PAHs}}$  израчунату 2005. године може се пронаћи у чињеници да је само неколико година раније (1999. године) извршена НАТО агресија на тадашњу Савезну Републику Југославију где је као један од циљева била Рафинерија нафте у близини Новог Сада и локације узимања узорка седимента. Током НАТО агресије велике количине нафте изиле су се у реку Дунав,<sup>12</sup> а више од 100 000 тона нафте и њених деривата је изгорело.<sup>182</sup>

Када се измерене концентрације РСВ упореде са EQS стандардом,<sup>181</sup> уочава се да  $\sum\text{PCB}$  („dioxin-line“) не прелази граничне вредности TEL (34,1  $\mu\text{g/kg}$ ) и ERL (50  $\mu\text{g/kg}$ ) (табела 21). Добијени резултати су упоређени са Немачком регулативом која дефинише граничне вредности за сваки појединачни конгенер РСВ (28, 52, 101, 138, 153, 180) (20  $\mu\text{g/kg}$ ) у седименту.<sup>2</sup> Резултати показују да ниједан од конгенера РСВ није превазишао постављену граничну вредност ни на једној од испитиваних локација.

TEQ процењен је за шест „dioxin-like“ PCBs (табела 21).  $\sum\text{TEQ}_{\text{PCB}}$  био је у опсегу од  $0,001 \times 10^{-3} \mu\text{g TEQ/kg}$  (C7) до  $2,10 \times 10^{-3} \mu\text{g TEQ/kg}$  (C3). Добијени резултати били су мањи од резултата који су добијени у истраживањима Montuori и сар. (2016)<sup>142</sup> ( $0,0006\text{--}0,37 \mu\text{g TEQ/kg}$ ) за реку Тибер заједно са њеним ушћем (Италија) и резултата публикованим у раду Syed и сар. (2014)<sup>183</sup> ( $0,03\text{--}2,22 \mu\text{g TEQ/kg}$ ) за реку Рави (Пакистан). Највеће измерене суме „dioxin-like“ PCB измерене на локацијама C1 и C2, 0,68 и 0,55  $\mu\text{g/kg}$ , редом, док је највећа  $\sum\text{TEQ}_{\text{PCB}}$  („dioxin-like“) израчуната на локацији C3 (табела 21). На C3 споменутој локацији квантификован је „dioxin-like“ PCB 126 карактеристичан по високој TEF вредности (0.1) у односу на остале измерене „dioxin-like“ PCB (чије су TEF вредности биле у опсегу од 0,0001 до 0,00003) (табела 10).

Када је реч о ОСР, на локацијама C2, C3, C7 и C8 концентрације DDE (сума о,р' и р,р' изомера) биле су изнад граничних вредности за TEL и ERL, док је на локацијама C7 и C8 концентрација DDE била изнад граничне вредности за PEL. Додатно, DDD (сума о,р' и р,р' изомера) била је изнад TEL и ERL вредности на локацији C8 (Табле 15).

#### 4.10. Утицај загађујућих једињења на здравље људи

Резултати процене утицаја измерених једињења у узорцима воде на здравље људи приказани су у табели 22. Могући штетни утицај на здравље људи процењен је за канцерогени (енгл. carcinogenic, CR) и неканцерогени (енгл. non-carcinogenic, hazard index, HI) ризик. Хазардни индекс (HI) процењен је за једињења за која постоје подаци у приручницима US EPA кроз два од три могућа пута излагања (контакта оствареног преко коже и уноса загађујућих једињења случајним гутањем воде) загађујућим једињењима присутним у површинској води. Прорачунате вредности хазардног индекса биле су у опсегу од  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  (бездимензионе величине). Добијени резултати указују да не постоји неканцерогени ризик по здравље људи ( $\text{HI} < 1$ ) услед присуства измерених једињења у површинским водама северне Србије.

**Табела 22.** Канцерогени и неканцерогени ризик по здравље људи као последица присуства квантифицираних једињења у узорцима површинских вода

| Локација                   | Неканцерогени  |               |              | Канцерогени    |               |              |
|----------------------------|----------------|---------------|--------------|----------------|---------------|--------------|
|                            | НН<br>дермални | НН<br>гутањем | НН<br>укупни | СР<br>дермални | СР<br>гутањем | СР<br>укупни |
| PВ 1                       | 5,8E-05        | 9,0E-06       | 6,7E-05      | 2,5E-08        | 2,7E-09       | 2,7E-08      |
| PВ 2                       | 8,2E-03        | 1,1E-02       | 1,9E-02      | 1,0E-07        | 9,2E-08       | 1,9E-07      |
| PВ 3                       | 1,4E-03        | 1,5E-04       | 1,6E-03      | 4,4E-08        | 7,4E-09       | 5,1E-08      |
| PВ 4                       | 1,7E-03        | 1,8E-04       | 1,8E-03      | 3,6E-08        | 1,6E-08       | 5,2E-08      |
| PВ 5                       | 1,4E-03        | 6,8E-05       | 1,4E-03      | 2,2E-08        | 2,4E-09       | 2,5E-08      |
| PВ 6                       | 2,8E-05        | 4,8E-06       | 3,3E-05      | 1,5E-08        | 1,7E-09       | 1,7E-08      |
| PВ 7                       | 1,8E-03        | 6,3E-05       | 1,9E-03      | 2,9E-07        | 8,2E-09       | 3,0E-07      |
| PВ 8                       | 2,1E-03        | 5,9E-05       | 2,2E-03      | 2,1E-08        | 2,2E-09       | 2,4E-08      |
| PВ 9                       | 1,7E-02        | 8,3E-04       | 1,8E-02      | 9,4E-07        | 3,5E-08       | 9,7E-07      |
| ЈВ 10                      | 6,2E-04        | 5,6E-05       | 6,7E-04      | 2,4E-08        | 2,9E-09       | 2,7E-08      |
| PВ 11                      | 2,1E-03        | 6,8E-05       | 2,2E-03      | 2,1E-08        | 2,5E-09       | 2,3E-08      |
| ЈВ 12                      | 7,4E-05        | 2,0E-05       | 9,4E-05      | 2,5E-08        | 2,7E-09       | 2,8E-08      |
| PВ 13                      | 2,6E-04        | 1,0E-04       | 3,6E-04      | 2,2E-08        | 2,4E-09       | 2,5E-08      |
| PВ 14                      | 5,5E-03        | 3,4E-04       | 5,9E-03      | 6,8E-08        | 5,4E-09       | 7,4E-08      |
| PВ 15                      | 1,6E-03        | 7,3E-05       | 1,7E-03      | 1,4E-08        | 3,1E-09       | 1,7E-08      |
| PВ 16                      | 2,4E-03        | 4,6E-05       | 2,4E-03      | 2,0E-08        | 2,0E-09       | 2,2E-08      |
| PВ 17                      | 5,7E-05        | 1,6E-05       | 7,3E-05      | 2,3E-08        | 2,5E-09       | 2,5E-08      |
| PВ 18                      | 1,4E-04        | 6,7E-05       | 2,1E-04      | 3,0E-08        | 3,4E-09       | 3,4E-08      |
| <b>Средња вредност</b>     | 2,6E-03        | 7,2E-04       | 3,3E-03      | 9,7E-08        | 1,1E-08       | 1,1E-07      |
| <b>Медијана</b>            | 1,5E-03        | 6,8E-05       | 1,6E-03      | 2,4E-08        | 2,8E-09       | 2,7E-08      |
| <b>Минимална вредност</b>  | 2,8E-05        | 4,8E-06       | 3,3E-05      | 1,4E-08        | 1,7E-09       | 1,7E-08      |
| <b>Максимална вредност</b> | 1,7E-02        | 1,1E-02       | 1,9E-02      | 9,4E-07        | 9,2E-08       | 9,7E-07      |

Укупни канцерогени ризик (енгл. total lifetime cancer risk, TLCR) од присуства измерених једињења у површинским водама северне Србије (и то услед контакта са кожом и случајним гутањем воде) био је у опсегу од  $10^{-8}$  до  $10^{-7}$  (бездимензиона величина). TLCR мањи од  $10^{-6}$  не представља ризик (канцерогени) по здравље популације која живи на испитиваном локалитету.<sup>8</sup>

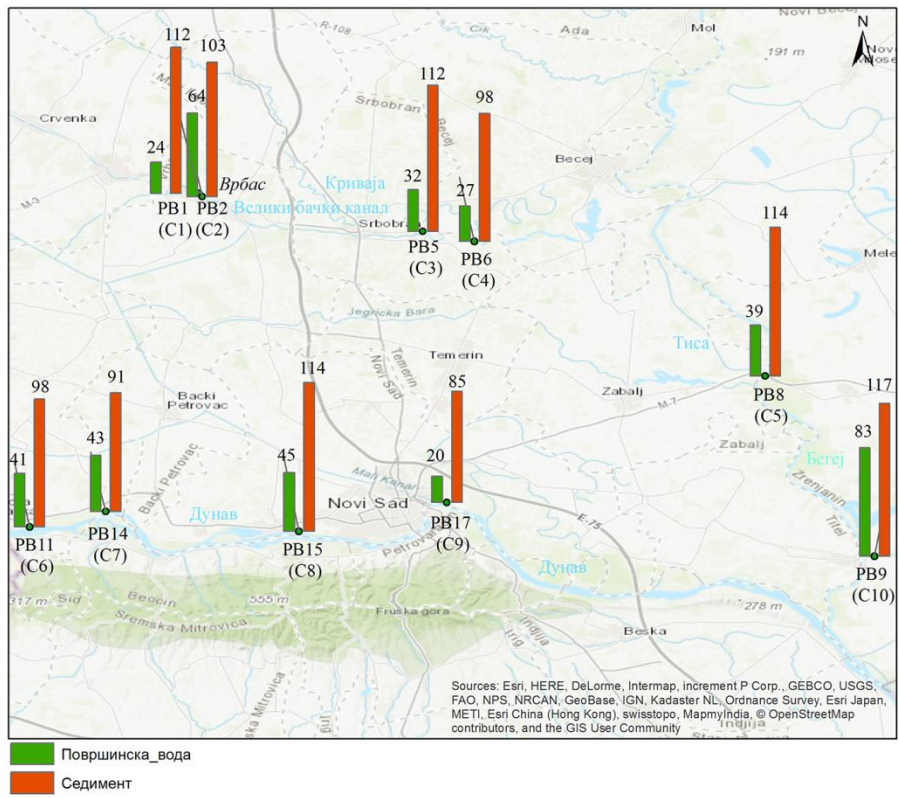
#### 4.11. Упоредна анализа једињења измерених у седименту и површинској води

Како је на укупно десет локација извршено истовремено узорковање површинских вода и речног седимента, добијени резултати упоређени су у циљу проналажења везе између концентрација загађујућих једињења у анализираним матриксама. „Судбина“ једињења у површинској (речној, језерској и каналској) води зависи како од физичко-хемијских особина загађујућих једињења тако и од физичко-хемијских особина испитиваних матрикса (воде и седимента). Присуство органске материје, честица, рН вредности воде утиче на сорпцију/десорпцију загађујућих једињења на седимент односно са седимента. На слици 19 представљен је упоредни приказ броја измерених једињења у испитиваним матриксама на локацијама од интереса. Додатно, на слици 20 представљен је упоредни приказ суме измерених микрополутаната у води и седименту са истих локација узорковања, у  $\mu\text{g/l}$  за матрикс воде и  $\text{mg/kg}$  за матрикс седимента. Као што се на слици 19 може уочити највећи број измерених једињења забележен је у композитном узорку реке Бегеј, и то 117 једињења у композитном узорку седимента и 83 једињења у композитном узорку воде.

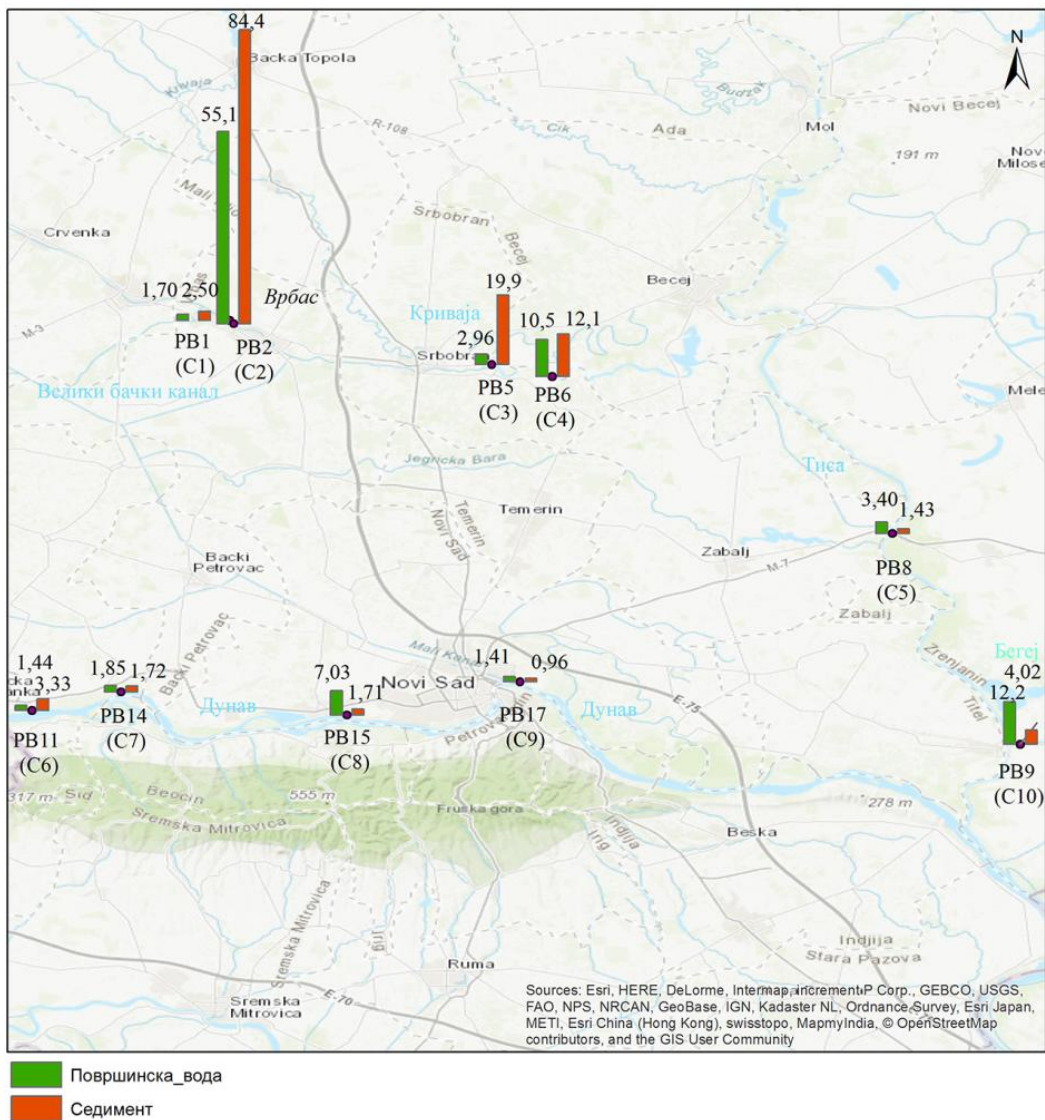
Када се упореди број различитих загађујућих једињења измерених у узорцима воде и седимента, долази се до информације да је у узорцима седимента укупно измерено 143 различита загађујућа једињења док је у узорцима површинских вода квантификовано 127 једињења. Како су једињења, обухваћена овим истраживањем, била претежно неполарна полуиспарљива загађујућа једињења, произилази да већина њих има тенденцију адсорпције на седимент. Нека од испитиваних једињења се у узорцима површинских вода јављају периодично, нпр. примена пестицида најинтензивнија је током пролећног периода да би услед спирања са пољопривредних површина током јесењих киша њихова концентрација у површинским водама била значајно већа а самим тим и мерљива савременим инструменталним техникама. Како су у оквиру овог истраживања узимани узорци површинских вода у септембру 2014. године, није било могуће измерити сва потенцијално присутна загађујућа једињења која се у површинским водама јављају током целе године. Са друге стране, седимент константно везује различите класе загађујућих једињења која су присутна у површинској води са којом је у контакту па самим тим и број измерених једињења у композитним узорцима седимента већи је. Другим речима, присуство

загађујућих једињења у седименту даје информације о „историји“ загађења површинских вода. Због тога је важно да се, поред мерења присуства загађујућих једињења у површинским водама у циљу задовољавања критеријума постављених Оквирном директивом о водама<sup>18</sup> и каснијим Директивама (Директиве 2008/105/ЕС<sup>44</sup> и 2013/39/ЕУ<sup>30</sup>), врши испитивање присуства загађујућих једињења и у седименту.

Добијени резултати указују да је град Врбас најзагађенија локација на присуство анализираних загађујућих једињења у оба испитивана матрикса– води и седименту. Са друге стране, локација код града Новог Сада издвојила се са најмањом сумом измерених једињења за оба анализирани матрикса.



Слика 19. Број измерених једињења на испитиваним локацијама за узорке седимента и воде<sup>8</sup>



Слика 20. Концентрациони нивои у којима су загађујућа једињења измерена изражене као сума за сваку локацију у  $\mu\text{g/l}$  за узорке воде и  $\text{mg/kg}$  за узорке седимента<sup>8</sup>



## ЗАКЉУЧЦИ

- ❖ Укупно 127 загађујућих једињења одређено је у узорцима површинских вода (река Дунав, Тиса, Бегеј, Криваја, канал Дунав–Тиса–Дунав и два језера Тиквара и Провала) и то 12 стерола, 21 полициклични ароматични угљоводоник, 9 једињења која се користе у индустријској производњи, 9 пестицида, 6 једињења из групе једињења која улазе у састав препарата за личну хигијену и кућну хемију. За већину једињења измерене концентрације упоредиве су или су ниже од концентрација које су измерене у оквиру других истраживања. Стероли, људског/животињског порекла, измерени су у концентрацијама које указују на недостатак постројења за третман градских и индустријских отпадних вода што је један од значајних проблема у Републици Србији.
- ❖ Каналски систем Дунав–Тиса–Дунав и реке са слабијим потенцијалом за самопречишћавање (Криваја и Бегеј) подложнији су штетним утицајем загађујућих једињења. Максимлане концентрације загађујућих једињења измерене су у овим водним системима.
- ❖ Учесталост појављивања постојаних органских једињења (полициклични ароматични угљоводоници, полихлоровани бифенили и оргохлорни пестициди) била је мања од учесталости појављивања и измерених концентрација у рекама из различитих делова света.
- ❖ Измерене концентрације фармацеутски активних једињења биле су веће у односу на измерене концентрације у реци Дунав и рекама које припадају сливу реке Дунав измереним у протеклих пет година.
- ❖ Значајан број пестицида (преко 400) анализиран је у оквиру овог истраживања. У узорцима површинских вода измерене су концентрације само осам пестицида са ниском учесталосту појављивања са изузетком хексахлорбензена и метолахлора. Измерене концентрације пестицида не представљају еколошку опасност нити опасност по здраље људи.
- ❖ Применом мултиваријационих статистичких техника омогућена је процена локација на којима су испитиване класе загађујућих једињења заступљене у већим

концентрацијама у односу на друге локације и процењени могући извори загађујућих једињења.

- ❖ Резултати добијени израчунавањем индекса који показују еколошки статус површинских вода указују да локације у оквиру водног система Аутономне Покрајине Војводине карактерише потенцијални ризик по живи свет, а то су локације у оквиру Каналског система Дунав–Тиса–Дунав, тачније Велики бачки канал, затим реке Криваја и Бегеј.
- ❖ Процењени канцерогени и неканцерогени ризик по здравље људи, услед контакта преко коже са водом или случајним гутањем воде, указао је на одсуство било каквог ризика за измерене концентрације загађујућих једињења.
- ❖ Стални мониторинг вода је неопходан у циљу праћења стања квалитета површинских вода на територији целе земље са циљем добијања информација за водне системе који су испитивани.
- ❖ Резултати су указали на значајну распрострањеност микрополутаната у узорцима седимента који су узорковани на неколико кључних локација на територији северне Србије. Узорци седимента анализирани из реке Дунав, чијем сливу припадају остале реке и канали, показали су униформну расподелу загађујућих једињења са малим одступањима на појединим локацијама.
- ❖ Присуство микрополутаната у узорцима седимента са локација које припадају водним системима мањег капацитета (Каналски систем Дунав–Тиса–Дунав, реке Бегеј и Криваја) указује на повећано присуство испитиваних једињења. Из ове групе издвојило се место узорковања водног система у граду Врбасу у којем одређене концентрације микрополутаната се могу сматрати алармантним по питању стања животне средине. Измерени садржаји појединих загађујућих једињења превазилазе граничне вредности дефинисане релевантним регулативама.
- ❖ На свим испитиваним локацијама стероли су се издвојили као доминантна једињења са високим уделом у укупној заступљености у поређењу са осталим класама једињења. Из наведеног произилази да је целокупни водни систем на територији северне Србије оптерећен пријемом непречишћене градске и индустријске отпадне воде. Додатно, присуство једињења која улазе у састав

препарата за кућну хемију и препарата за личну хигијену указује на испуштање непречишћених градских отпадних вода у водне реципијенте.

- ❖ На свим испитиваним локацијама доказан је утицај антропогених активности већег или мањег интензитета на основу измерених концентрација испитиваних загађујућих једињења.
- ❖ Применом хеометријских техника, анализе главних компоненти и кластер анализе на сет података који су чиниле концентрације измерених једињења на свим испитиваним локацијама, процењени су потенцијални извори загађујућих једињења.
- ❖ Извршено је поређење измерених концентрација постојаних органских једињења са дефинисаним граничним вредностима. Утврђено је прекорачење граничних вредности за једињења из класе ПАХ (антрацен, нафтаген, флуорантен, бензо(а)антрацен и бензо(а)пирен) на скоро свим испитиваним локацијама. Измерене концентрације ОСР, DDE, DDD и DDT веће су од законом дефинисаних граничних вредности скоро на свим испитиваним локацијама. На испитиваним локацијама потребно је извршити истраживачки мониторинг у циљу утврђивања последица по акватичне организме.
- ❖ На основу претходно изложеног може се закључити да је у оквиру докторске дисертације успешно примењена инструментална метода за квантификацију 940 полуиспарљивих загађујућих једињења у оквиру једне аналитичке анализе у узорцима површинских вода и седимента.

## РЕФЕРЕНЦЕ

1. Gavrilesco M, Demnerova K, Aamand J, Agathos S, Fava F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *N Biotechnol.* 2015;32:147-156. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001
2. ICPDR, International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500 1400 Vienna / Austria. *JDS3 Joint Danube Survey 3, A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality.*; 2014.
3. Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G. EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ Pollut.* 2009;157:561-568. doi:10.1016/j.envpol.2008.09.020
4. Murray KE, Thomas SM, Bodour AA. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ Pollut.* 2010;158:3462-3471. doi:10.1016/j.envpol.2010.08.009
5. Radović T, Grujić S, Petković A, Dimkić M, Laušević M. Determination of pharmaceuticals and pesticides in river sediments and corresponding surface and ground water in the Danube River and tributaries in Serbia. *Environ Monit Assess.* 2015;187(1):1-17. doi:10.1007/s10661-014-4092-z
6. Ribeiro C, Ribeiro AR, Tiritan ME. Occurrence of persistent organic pollutants in sediments and biota from Portugal versus European incidence: A critical overview. *J Environ Sci Heal - Part B.* 2016;51(3):143-153. doi:10.1080/03601234.2015.1108793
7. Vasquez MI, Lambrianides A, Schneider M, Kümmerer K, Fatta-Kassinos D. Environmental side effects of pharmaceutical cocktails: What we know and what we should know. *J Hazard Mater.* 2014;279:169-189. doi:10.1016/j.jhazmat.2014.06.069
8. Škrbić BD, Kadokami K, Antić I. Survey on the micro-pollutants presence in surface water system of northern Serbia and environmental and health risk assessment. *Environ Res.* 2018;166:130-140. doi:10.1016/j.envres.2018.05.034
9. Matić Bujagić I, Grujić S, Jauković Z, Laušević M. Sterol ratios as a tool for sewage pollution assessment of river sediments in Serbia. *Environ Pollut.* 2016;213:76-83. doi:10.1016/j.envpol.2015.12.036
10. Schröder P, Helmreich B, Škrbić BD, et al. Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac. *Environ Sci Pollut Res.* 2016;23(13):12835-12866. doi:10.1007/s11356-016-6503-x
11. Antić I, Škrbić BD, Matamoros V, Bayona JM. Does the application of human waste as a fertilization material in agricultural production pose adverse effects on human health attributable to contaminants of emerging concern? *Environ Res.* 2020;182:109132. doi:10.1016/j.envres.2020.109132
12. Škrbić BD, Cvejanov J, Đurišić-Mladenović N. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River. *J Environ Sci Heal Part A.* 2005;40:29-42.
13. Škrbić BD, Cvejanov J, Durisić-Mladenović N. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River. *J Environ Sci Heal Part B.* 2007;42:311-319. doi:10.1080/03601230701229312

14. Škrbić BD, Ji Y, Đurišić-Mladenović N, Zhao J. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *J Hazard Mater.* 2016;312:272-279. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.03.045
15. Pérez F, Llorca M, Köck-Schulmeyer M, et al. Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale. *Environ Res.* 2014;135:181-189. doi:10.1016/j.envres.2014.08.004
16. Đurišić-Mladenović N. Raspodela i profil zagađujućih jedinjenja u abiotskim i biotskim matriksima multivarijacionom analizom, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad. 2012.
17. Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res.* 2015;72(0):3-27. doi:10.1016/j.watres.2014.08.053
18. European Commission 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. *Off J Eur Union.* 2000;L 327:1-72. doi:10.1039/AP9842100196
19. Golovko O, Rehrl AL, Köhler S, Ahrens L. Organic micropollutants in water and sediment from Lake Mälaren, Sweden. *Chemosphere.* 2020;258:127293. doi:10.1016/j.chemosphere.2020.127293
20. Rodil R, Quintana JB, López-Mahía P, Muniategui-Lorenzo S, Prada-Rodríguez D. Multi-residue analytical method for the determination of emerging pollutants in water by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A.* 2009;1216:2958-2969. doi:10.1016/j.chroma.2008.09.041
21. Sousa JCG, Ribeiro AR, Barbosa MO, Pereira MFR, Silva AMT. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J Hazard Mater.* 2018;344:146-162. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.09.058
22. Megson D, Reiner EJ, Jobst KJ, Dorman FL, Robson M, Focant JF. A review of the determination of persistent organic pollutants for environmental forensics investigations. *Anal Chim Acta.* 2016;941:10-25. doi:10.1016/j.aca.2016.08.027
23. Petrović M, Škrbić BD, Živančev J, Ferrando-Climent L, Barcelo D. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole-linear ion trap in different types of water in Serbia. *Sci Total Environ.* 2014;468-469:415-428. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.079
24. Krčmar D, Dubovina M, Grba N, et al. Distribution of organic and inorganic substances in the sediments of the "Great Bačka Canal", a European environmental hotspot. *Sci Total Environ.* 2017;601-602:833-844. doi:10.1016/j.scitotenv.2017.05.251
25. Čelić M, Insa S, Škrbić BD, Petrović M. Development of a sensitive and robust online dual column liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of natural and synthetic estrogens and their conjugates in river water and wastewater. *Anal Bioanal Chem.* 2017;409:5427-5440. doi:10.1007/s00216-017-0408-5
26. US Environmental Protection Agency. *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment).*; 2004.
27. US Environmental Protection Agency. *Exposure Factors Handbook: 2011 Edition.* Vol EPA/600/R-; 2011. doi:EPA/600/R-090/052F

28. EMEA 2006. *Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use Discussion.*; 2006. <http://www.emea.eu.int>.
29. Pešić V. Procena rizika po kvalitet površinskih vodnih tela na osnovu identifikovanih koncentrisanih izvora zagađenja, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet. 2016.
30. European Commission 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Off J Eur Union*. 2013;L 226:1-48. doi:doi:10.3000/19770677.L\_2013.124.eng
31. European Commission 2015. Decision 495/2015/EU of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. *Off J Eur Union*. 2015;L 78:1-78.
32. Škrbić BD, Kadokami K, Antić I, Jovanović G. Micro-pollutants in sediment samples in the middle Danube region, Serbia: occurrence and risk assessment. *Env Sci Pollut Res*. 2018;25:260-273. doi:10.1007/s11356-017-0406-3
33. Duong HT, Kadokami K, Trinh HT, et al. Target screening analysis of 970 semi-volatile organic compounds adsorbed on atmospheric particulate matter in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*. 2019;219:784-795. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.12.096
34. Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K. Novel gas chromatography-mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J Chromatogr A*. 2005;1089:219-226. doi:10.1016/j.chroma.2005.06.052
35. Babić-Mladenović M, Kolarov V, Damjanović V. Sediment regime of the Danube River in Serbia. *Int J Sediment Res*. 2013;28:470-485. doi:10.1016/S1001-6279(14)60006-8
36. ICPDR, International Commission for the Protection of the Danube River, Over Two Decades of Cooperation. <http://www.icpdr.org/main/icpdr/short-history>. Published 2020.
37. ICPDR, International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500 1400 Vienna / Austria. *Joint Danube Survey, Summary of the Final Report.*; 2002.
38. ICPDR, International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500 1400 Vienna / Austria. *Joint Danube Survey 2, Final Scientific Report.*; 2007.
39. Micić V, Hofmann T. Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. *Environ Pollut*. 2009;157:2759-2768. doi:10.1016/j.envpol.2009.04.028
40. Sakan S, Ostojić B, Đorđević D. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *J Geochemical Explor*. 2017;180:91-100. doi:10.1016/j.gexplo.2017.06.008
41. Ministarstvo zaštite životne sredine A za zaštitu životne sredine. Rezultati ispitivanja kvaliteta površinskih i podzemnih voda, Ministarstvo zaštite životne sredine / Agencija za zaštitu životne sredine. <http://www.sepa.gov.rs/index.php?menu=5000&id=1304&akcija=showDocuments&tema=Vode&search=0&page=1>. Published 2020.
42. Agenciji za zaštitu životne sredine Republike Srbije. Registar ispuštanja i prenosa zagađujućih supstanci. <http://77.46.150.218/prtrportal/?lang=en>. Published 2014.
43. Mulvaney D, Robbins P, Downie D. Stockholm Convention. *Green Polit An A-to-Z Guid*.

2012. doi:10.4135/9781412971867.n117
44. European Commission 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC. *Off J Eur Union*. 2008;L 348:84-97.
  45. Vlada Republike Srbije 2010. Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje. *Službeni Glas Republike Srb*. 2012;50/2012:1-20.
  46. EU 2002. European Union — Consolidated versions of the Treaty on European Union and of the Treaty establishing the European Community (2002). *Off J Eur Union*. 2002;C 325:184. doi:doi:10.3000/19770677.L\_2013.124.eng
  47. European Union 1979. Council Directive of 17 December 1979 on the protection of groundwater against pollution caused by certain dangerous substances (80/68/EEC). *Off J Eur Communities*. 1979;L 20/43:6.
  48. European Commission 2001. Decision No 2455/2001/EC of the European parliament and of the Council of 20 November 2001 establishing the list of priority substances in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. *Off J Eur Communities*. 2001;L 331:5.
  49. Carvalho RN, Ceriani L, Ippolito A, Lettieri T. *Development of the First Watch List under the Environmental Quality Standards Directive 2015.*; 2015. doi:10.2788/101376
  50. Loos R, Marinov D, Sanseverino I, Napierska D, Lettieri T. *Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and Recommendations for the 2nd Watch List, EUR 29173 EN.*; 2018. doi:10.2760/614367
  51. Veljković N, Stojanović Z, Denić L, Dopuđa-Glišić T, Deršek-Timotić I, Domanović M. *Kvalitet Sedimenta Reka i Akumulacija Srbije, Ministarstvo Zaštite Životne Sredine / Agencija Za Zaštitu Životne Sredine*. Beograd; 2019.
  52. Vlada Republike Srbije 2015. *Zakon o Zaštiti Zemljišta*. Vol 112.; 2015.
  53. Dulio V, Carere M, Hanke G, Polesello S, Daivd M, Sollazzo C. *Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No . 25, Guidance on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive.*; 2010.
  54. Jiang JQ, Zhou Z, Sharma VK. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro-pollutants in waste water - A review from global views. *Microchem J*. 2013;110:292-300. doi:10.1016/j.microc.2013.04.014
  55. Škrbić BD, Marinković V, Antić I, Gegić AP. Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere*. 2017;181:101-110. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.04.062
  56. Yoon W. Analytical method development for measurement of unregulated organic contaminants in aqueous samples using liquid chromatography – tandem, mass spectrometry, PhD Thesis, Graduate School-New Brunswick Rutgers, The State University of New Jersey. 2010.
  57. Živančev J. Napredne spregnute tehnike u analizi ksenobiotika, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad. 2014.
  58. Dimpe KM, Nomngongo PN. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. *TrAC - Trends Anal Chem*. 2016;82:199-207. doi:10.1016/j.trac.2016.05.023

59. Padrón ET, Afonso-Olivares C, Sosa-Ferrera Z, Santana-Rodríguez JJ. Microextraction techniques coupled to liquid chromatography with mass spectrometry for the determination of organic micropollutants in environmental water samples. *Molecules*. 2014;19:10320-10349. doi:10.3390/molecules190710320
60. Matamoros V, Calderón-Preciado D, Domínguez C, Bayona JM. Analytical procedures for the determination of emerging organic contaminants in plant material: A review. *Anal Chim Acta*. 2012;722:8-20. doi:10.1016/j.aca.2012.02.004
61. Chen TL, Tzing SH, Ding WH. Rapid screening of haloacetamides in water using salt-assisted liquid-liquid extraction coupled injection-port silylation gas chromatography-mass spectrometry. *J Chromatogr A*. 2015;1422:340-344. doi:10.1016/j.chroma.2015.10.047
62. Zwir-Ferenc A, Biziuk M. Solid phase extraction technique - Trends, opportunities and applications. *Polish J Environ Stud*. 2006;15(5):677-690.
63. Ramesh Kumar A, Sivaperumal P. Analytical methods for the determination of biomarkers of exposure to phthalates in human urine samples. *TrAC - Trends Anal Chem*. 2016;75:151-161. doi:10.1016/j.trac.2015.06.008
64. Das SK. Recent developments in clean up techniques of pesticide residue analysis for toxicology study: a critical review. *Univers J Agric Res*. 2014;2(6):199-203. doi:10.13189/ujar.2014.020603
65. Škrbić BD. *Polihlorovani Bifenili*. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad; 2003.
66. Pintado-Herrera MG, González-Mazo E, Lara-Martín PA. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sediments. *J Chromatogr A*. 2016;1429:107-118. doi:10.1016/j.chroma.2015.12.040
67. Škrbić BD, Živančev J, Godula M. Multimycotoxin analysis of crude extracts of nuts with ultra-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *J Food Compos Anal*. 2014;34:171-177. doi:10.1016/j.jfca.2014.03.002
68. Kong L, Kadokami K, Wang S, Duong HT, Chau HTC. Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China. *Chemosphere*. 2015;122:125-130. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.025
69. Kadokami K, Li X, Pan S, et al. Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan. *Chemosphere*. 2013;90:721-728. doi:10.1016/j.chemosphere.2012.09.055
70. Duong HT, Kadokami K, Chau HTC, Nguyen TQ, Nguyen TT, Kong L. Groundwater screening for 940 organic micro-pollutants in Hanoi and Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environ Sci Pollut Res*. 2015;22:19835-19847. doi:10.1007/s11356-015-5180-5
71. Matamoros V, Jover E, Bayona JM. Part-per-trillion determination of pharmaceuticals, pesticides, and related organic contaminants in river water by solid-phase extraction followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry. *Anal Chem*. 2010;82:699-706. doi:10.1021/ac902340e
72. Kadokami K, Jinya D, Iwamura T. Survey on 882 organic micro-pollutants in rivers throughout Japan by automated identification and quantification system with a gas chromatography- mass spectrometry database. *J Environ Chem*. 2009;19:351-360.
73. Pan S, Kadokami K, Li X, Duong HT, Horiguchi T. Target and screening analysis of 940 micro-pollutants in sediments in Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere*. 2014;99:109-116. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.038



74. Kadokami K, Pan S, Hanh DT, Li X, Miyazaki T. Development of a comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in sediments by using an automated identification and quantification system with a GC-MS database. *Anal Sci.* 2012;28:1183-1189. doi:10.2116/analsci.28.1183
75. Škrbić BD. *Tehnologija Proizvodnje i Primene Gasa*. Novi Sad: Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad; 2002.
76. Granberg KJ. Multimedia source apportionment of semivolatile organic contaminants in the Chicago area of influence, PhD Thesis, University of Illinois at Chicago. 2003. <https://i-share.carli.illinois.edu/vf-uic/Record/UICdb.4426926>.
77. Hollosi L, Wenzl T. Development and optimisation of a dopant assisted liquid chromatographic-atmospheric pressure photo ionisation-tandem mass spectrometric method for the determination of 15+1 EU priority PAHs in edible oils. *J Chromatogr A.* 2011;1218:23-31. doi:10.1016/j.chroma.2010.10.015
78. European Commission 2008. Regulation EC No 1881/2006 of 19 December 2006 - Setting Maximum Levels for Certain Contaminants in Foodstuffs. *Off J Eur Union.* 2006;364:1-36.
79. Anderson P. *Physico-Chemical Characteristics and Quantitative Structure-Activity Relationships of PCBs*. Umea, Sweden; 2000.
80. Marinković V. Karakterizacija organohlorinih jedinjenja u zemljištu i uličnoj prašini na području grada Novog Sada - profil i procena rizika po zdravlje, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad. 2019.
81. Jones OAH, Voulvoulis N, Lester JN. Potential ecological and human health risks associated with the presence of pharmaceutically active compounds in the aquatic environment. *Crit Rev Toxicol.* 2004;34:335-350. doi:10.1080/10408440490464697
82. Khan HK, Rehman MYA, Malik RN. Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia. *J Environ Manage.* 2020;271:111030. doi:10.1016/j.jenvman.2020.111030
83. Guo J, Liu S, Zhou L, Cheng B, Li Q. Prioritizing pharmaceuticals based on environmental risks in the aquatic environment in China. *J Environ Manage.* 2021;278:111479. doi:10.1016/j.jenvman.2020.111479
84. Felis E, Kalka J, Sochacki A, et al. Antimicrobial pharmaceuticals in the aquatic environment - occurrence and environmental implications. *Eur J Pharmacol.* 2020;866:172813. doi:10.1016/j.ejphar.2019.172813
85. Li Y, Zhang L, Ding J, Liu X. Prioritization of pharmaceuticals in water environment in China based on environmental criteria and risk analysis of top-priority pharmaceuticals. *J Environ Manage.* 2020;253:109732. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109732
86. Su C, Cui Y, Liu D, Zhang H, Baninla Y. Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: Which chemicals are the prioritized ones? *Sci Total Environ.* 2020;720:137652. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137652
87. European Commission 2019. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, and the European Economic and Social Committee: European Union Strategic Approach to Pharmaceuticals in the Environment. *COM ( 2019).* 2019;128:13.
88. World Health Organization. *Drinking Water Parameter Cooperation Project, Support to the Revision of Annex I Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for*

- Human Consumption (Drinking Water Directive), Recommendations*. Bonn; 2017. [http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/20171215\\_EC\\_project\\_report\\_final\\_corrected.pdf](http://ec.europa.eu/environment/water/water-drink/pdf/20171215_EC_project_report_final_corrected.pdf).
89. European Commission 2017. *A European One Health Action Plan against Antimicrobial Resistance (AMR), COM(2017) 339 Final*. Brussels,; 2017. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
  90. Matic Bujagic I. Određivanje tragova steroidnih hormona i sterola kao indikatora izvora zagađenja rečnih sedimenata metodom tečne hromatografije sa tandem masenom spektrometrijom, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet. 2016.
  91. Reichwaldt ES, Ho WY, Zhou W, Ghadouani A. Sterols indicate water quality and wastewater treatment efficiency. *Water Res.* 2017;108:401-411. doi:10.1016/j.watres.2016.11.029
  92. Reeves AD, Patton D. Measuring change in sterol input to estuarine sediments. *Phys Chem Earth, Part B Hydrol Ocean Atmos.* 2001;26:753-757. doi:10.1016/S1464-1909(01)00081-8
  93. Devane ML, Wood D, Chappell A, Robson B, Webster-Brown J, Gilpin BJ. Identifying avian sources of faecal contamination using sterol analysis. *Environ Monit Assess.* 2015;187:625. doi:10.1007/s10661-015-4800-3
  94. Furtula V, Liu J, Chambers P, Osachoff H, Kennedy C, Harkness J. Sewage treatment plants efficiencies in removal of sterols and sterol ratios as indicators of fecal contamination sources. *Water Air Soil Pollut.* 2012;223:1017-1031. doi:10.1007/s11270-011-0920-8
  95. Wang S, Liu G, Yuan Z, Da C. n-Alkanes in sediments from the Yellow River Estuary, China: Occurrence, sources and historical sedimentary record. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2018;150:199-206. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.12.016
  96. Sasu SA. Analysis of n-alkanes and n-alkenes in Chukchi Sea sediments, PhD Thesis, Department of Chemistry and Florida Institute of Technology. 2019.
  97. Apostolopoulou MV, Monteyne E, Krikonis K, Pavlopoulos K, Roose P, Dehairs F. N-Alkanes and stable C, N isotopic compositions as identifiers of organic matter sources in *Posidonia oceanica* meadows of Alexandroupolis Gulf, NE Greece. *Mar Pollut Bull.* 2015;99:346-355. doi:10.1016/j.marpolbul.2015.07.033
  98. Tahir NM, Rahim HMA, Hui TJ, Seng TH, Fadzil MF, Abas MR. Distribution and sources of hydrocarbons in lagoon sediments of Setiu Wetland, Terengganu, Malaysia. *Aquat Ecosyst Heal Manag.* 2009;12:344-349. doi:10.1080/14634980903361820
  99. Welte DH, Ebhardt G. Distribution of long chain n-paraffins and n-fatty acids in sediments from the Persian Gulf. *Geochim Cosmochim Acta.* 1968;32:465-466.
  100. Sakari M, Zakaria MP, Junos MBM, et al. Spatial distribution of petroleum hydrocarbon in sediments of major rivers from east coast of peninsular Malaysia. *Coast Mar Sci.* 2008;32:9-18.
  101. Mille G, Asia L, Guiliano M, Malleret L, Doumenq P. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). *Mar Pollut Bull.* 2007;54:566-575. doi:10.1016/j.marpolbul.2006.12.009
  102. World Health Organization. Chemical safety: Pesticides. <https://www.who.int/news-room/q-a-detail/chemical-safety-pesticides>. Published 2020.
  103. Rani L, Thapa K, Kanojia N, et al. An extensive review on the consequences of chemical

- pesticides on human health and environment. *J Clean Prod.* 2020;(article in press). doi:10.1016/j.jclepro.2020.124657
104. Nasiri M, Ahmadzadeh H, Amiri A. Sample preparation and extraction methods for pesticides in aquatic environments: A review. *TrAC - Trends Anal Chem.* 2020;123:115772. doi:10.1016/j.trac.2019.115772
  105. Potapowicz J, Lambropoulou D, Nannou C, Koziol K, Polkowska Ż. Occurrences, sources, and transport of organochlorine pesticides in the aquatic environment of Antarctica. *Sci Total Environ.* 2020;735:139475. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.139475
  106. Cui S, Hough R, Yates K, et al. Effects of season and sediment-water exchange processes on the partitioning of pesticides in the catchment environment: Implications for pesticides monitoring. *Sci Total Environ.* 2020;698:134228. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134228
  107. Codex Alimentarius. Codex Pesticides Residues in Food Online Database. <http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/codex-texts/dbs/pestres/en/>. Published 2019.
  108. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede Republike Srbije 2018. Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama ostataka sredstava za zaštitu bilja u hrani i hrani za životinje i o hrani za životinje za koju se utvrđuju maksimalno dozvoljene količine ostataka sredstava za zaštitu bilja. *Službeni Glas Republike Srb.* 2018;22/18.
  109. Traisup K. Fate of two currently-used pesticides in water-sediment systems, PhD Thesis, University of York, Environment Department. 2012.
  110. Gavrilescu M. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Eng Life Sci.* 2005;5:497-526. doi:10.1002/elsc.200520098
  111. Matocha MA, Krutz LJ, Reddy KN, et al. Foliar washoff potential and simulated surface runoff losses of trifloxysulfuron in cotton. *J Agric Food Chem.* 2006;54:5498-5502. doi:10.1021/jf060511q
  112. Patakioutas GI, Albanis TA. Runoff of herbicides from cropped and uncropped plots with different slopes. *Int J Environ Anal Chem.* 2004;84:103-121. doi:10.1080/03067310310001593747
  113. Riise G, Lundekvam H, Wu QL, Haugen LE, Mulder J. Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway - Runoff through surface and drainage water. *Environ Geochem Health.* 2004;26:269-276. doi:10.1023/B:EGAH.0000039590.84335.d6
  114. Brown CD, van Beinum W. Pesticide transport via sub-surface drains in Europe. *Environ Pollut.* 2009;157:3314-3324. doi:10.1016/j.envpol.2009.06.029
  115. Renaud FG, Brown CD, Fryer CJ, Walker A. A lysimeter experiment to investigate temporal changes in the availability of pesticide residues for leaching. *Environ Pollut.* 2004;131:81-91. doi:10.1016/j.envpol.2004.02.028
  116. Hu H, Fang S, Zhao M, Jin H. Occurrence of phthalic acid esters in sediment samples from East China Sea. *Sci Total Environ.* 2020;722:137997. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137997
  117. Yang Y, Wang H, Chang Y, et al. Distributions, compositions, and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and phthalic acid esters in surface sediment of Songhua river, China. *Mar Pollut Bull.* 2020;152:110923. doi:10.1016/j.marpolbul.2020.110923
  118. González-Sálamo J, González-Curbelo MÁ, Socas-Rodríguez B, Hernández-Borges J, Rodríguez-Delgado MÁ. Determination of phthalic acid esters in water samples by hollow fiber liquid-phase microextraction prior to gas chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere.* 2018;201:254-261. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.02.180

119. Matsumoto M, Hirata-Koizumi M, Ema M. Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: A review of recent studies on reproduction. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2008;50:37-49. doi:10.1016/j.yrtph.2007.09.004
120. U.S. Environmental Protection Agency. Priority Pollutant List. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>. Published 2014.
121. Čelić M, Škrbić BD, Insa S, Živančev J, Gros M, Petrović M. Occurrence and assessment of environmental risks of endocrine disrupting compounds in drinking, surface and wastewaters in Serbia. *Environ Pollut.* 2020;262:114344. doi:10.1016/j.envpol.2020.114344
122. European Commission 1999. Community Strategy for Endocrine Disrupters - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. *Comm Eur Communities, COM 706 Final.* 1999:31. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
123. Vlada Republike Srbije 2014. Uredba o graničnim vrednostima prioritetnih i prioritetnih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje. *Službeni Glas Republike Srb.* 2014;24:12.
124. Burton GA. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology.* 2002;3:65-75. doi:10.1007/s102010200008
125. Chen X, Luo Q, Wang D, et al. Simultaneous assessments of occurrence, ecological, human health, and organoleptic hazards for 77 VOCs in typical drinking water sources from 5 major river basins, China. *Environ Pollut.* 2015;206:64-72. doi:10.1016/j.envpol.2015.06.027
126. Ginebreda A, Muñoz I, de Alda ML, Brix R, López-Doval J, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environ Int.* 2010;36:153-162. doi:10.1016/j.envint.2009.10.003
127. Cho E, Khim J, Chung S, Seo D, Son Y. Occurrence of micropollutants in four major rivers in Korea. *Sci Total Environ.* 2014;491-492:138-147. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.03.025
128. Santos JL, Aparicio I, Alonso E. Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environ Int.* 2007;33:596-601. doi:10.1016/j.envint.2006.09.014
129. Tamura I, Kagota KI, Yasuda Y, et al. Ecotoxicity and screening level ecotoxicological risk assessment of five antimicrobial agents: Triclosan, triclocarban, resorcinol, phenoxyethanol and p-thymol. *J Appl Toxicol.* 2013;33:1222-1229. doi:10.1002/jat.2771
130. Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, Pascarella L, Parrella A. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Sci Total Environ.* 2005;346:87-98. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.017
131. Tauxe-Wuersch A, De Alencastro LF, Grandjean D, Tarradellas J. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Res.* 2005;39:1761-1772. doi:10.1016/j.watres.2005.03.003
132. Tongo I, Ezemonye L, Akpoh K. Distribution, characterization, and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Ovia River, Southern Nigeria. *Environ Monit Assess.* 2017;189:247. doi:10.1007/s10661-017-5931-5
133. Škrbić BD, Đurišić-Mladenović N, Živančev J, Tadić Đ. Seasonal occurrence and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city,

- Serbia. *Sci Total Environ.* 2019;647:191-203. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.442
134. Škrbić BD, Marinković V. Occurrence, seasonal variety of organochlorine compounds in street dust of Novi Sad, Serbia, and its implication for risk assessment. *Sci Total Environ.* 2019;662:895-902. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.01.133
  135. Škrbić BD, Đurišić-Mladenović N, Tadić ĐJ, Cvejanov J. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Novi Sad, Serbia: occurrence and cancer risk assessment. *Environ Sci Pollut Res.* 2017;24:16148-16159. doi:10.1007/s11356-017-9194-z
  136. Tang J, An T, Xiong J, Li G. The evolution of pollution profile and health risk assessment for three groups SVOCs pollutants along with Beijiang River, China. *Environ Geochem Health.* 2017;39:1487-1499. doi:10.1007/s10653-017-9936-3
  137. Štrbac SR. Sadržaj i mobilnost teških metala i organskih jedinjenja u ekosistemu reke Tise, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Studije pri univerzitetu. 2014.
  138. Leeuwen, C.J. van, Vermeire TG. *Risk Assessment of Chemicals: An Introduction.*; 2007.
  139. Long ER, Morgan LG. *The Potential for Biological Effects of the National Status and Trends Program Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program, NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52, Seattle, Washington.*; 1991.
  140. Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field LJ. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res.* 1996;22:624-638. doi:10.1016/S0380-1330(96)70985-1
  141. Oliva AL, Quintas PY, La Colla NS, Arias AH, Marcovecchio JE. Distribution, sources, and potential ecotoxicological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol.* 2015;69:163-172. doi:10.1007/s00244-015-0169-0
  142. Montuori P, Aurino S, Garzonio F, Triassi M. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: Occurrence, distribution and ecological risk. *Sci Total Environ.* 2016;571:1001-1016. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.07.089
  143. Montuori P, Aurino S, Garzonio F, Sarnacchiaro P, Nardone A, Triassi M. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci Total Environ.* 2016;566-567:1254-1267. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.183
  144. Van den Berg M, Birnbaum LS, Denison M, et al. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol Sci.* 2006;93:223-241. doi:10.1093/toxsci/kfl055
  145. Sarria-Villa R, Ocampo-Duque W, Páez M, Schuhmacher M. Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Sci Total Environ.* 2016;540:455-465. doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.020
  146. US Environmental Protection Agency 2017. Regional Screening Level (RSL) Summary Table (TR=1E-06, HQ=1) November 2017. <https://semspub.epa.gov/work/HQ/400431.pdf>. Published 2017.
  147. Maanan M, Saddik M, Maanan M, Chaibi M, Assobhei O, Zourarah B. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecol Indic.* 2014;48:616-626. doi:10.1016/j.ecolind.2014.09.034
  148. Kalloul S, Hamid W, Maanan M, Robin M, Sayouty EH, Zourarah B. Source contributions to heavy metal fluxes into the Loukous estuary (Moroccan Atlantic Coast). *J Coast Res.*

- 2012;28:174-183. doi:10.2112/JCOASTRES-D-09-00142.1
149. Seopela MP, McCrindle RI, Combrinck S, Augustyn W. Occurrence, distribution, spatio-temporal variability and source identification of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment from Loskop dam, South Africa. *Water Res.* 2020;186:116350. doi:10.1016/j.watres.2020.116350
  150. Duong HT, Kadokami K, Pan S, Matsuura N, Nguyen TQ. Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC-MS. *Chemosphere.* 2014;107:462-472. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.01.064
  151. Fang J, Wu F, Xiong Y, et al. Source characterization of sedimentary organic matter using molecular and stable carbon isotopic composition of n-alkanes and fatty acids in sediment core from Lake Dianchi, China. *Sci Total Environ.* 2014;473-474:410-421. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.066
  152. Kong L, Kadokami K, Wang S, Duong HT, Chau HTC. Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China. *Chemosphere.* 2015;122:125-130. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.025
  153. Froehner S, Martins RF, Errera MR. Assessment of fecal sterols in Barigui River sediments in Curitiba, Brazil. *Environ Monit Assess.* 2009;157:591-600. doi:10.1007/s10661-008-0559-0
  154. Field KG, Samadpour M. Fecal source tracking, the indicator paradigm, and managing water quality. *Water Res.* 2007;41:3517-3538. doi:10.1016/j.watres.2007.06.056
  155. Siemers AK, Mänz JS, Palm WU, Ruck WKL. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German Rivers and the North Sea. *Chemosphere.* 2015;122:105-114. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.11.022
  156. Wu Y, Wang X, Li Y, Ya M, Luo H, Hong H. Polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from the Jiulong River Estuary, China: levels, distributions, influencing factors, and risk assessment. *Environ Sci Pollut Res.* 2017;24:8933-8945. doi:10.1007/s11356-015-4782-2
  157. Malik A, Verma P, Singh AK, Singh KP. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. *Environ Monit Assess.* 2011;172:529-545. doi:10.1007/s10661-010-1352-4
  158. Nagy AS, Szabó J, Vass I. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng.* 2014;49:1134-1141. doi:10.1080/10934529.2014.897155
  159. Zhao X, Ding J, You H. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China. *Environ Geochem Health.* 2014;36:131-143. doi:10.1007/s10653-013-9524-0
  160. Colombo JC, Pelletier E, Brochu C, Khalli M, Catogglo JA. Determination of Hydrocarbon Sources Using n-Alkane and Polyaromatic Hydrocarbon Distribution Indexes. Case Study: Rio de La Plata Estuary, Argentina. *Environ Sci Technol.* 1989;23:888-894. doi:10.1021/es00065a019
  161. Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs. *Environ Sci Technol.* 2002;36:1907-1918. doi:10.1021/es011278+

162. Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell H, Goyette D, Sylvestre S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem.* 2002;33:489-515.
163. Takasuga T, Senthilkumar K. Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls ( PCBs ) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography – high resolution mass spectrometry. 2006;62:469-484. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.04.034
164. Torres JPM, Pfeiffer WC, Markowitz S, Pause R, Malm O, Japenga J. Dichlorodiphenyltrichloroethane in soil, river sediment, and fish in the Amazon in Brazil. *Environ Res.* 2002;88:134-139. doi:10.1006/enrs.2001.4312
165. Fujii Y, Haraguchi K, Harada KH, et al. Detection of dicofol and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere.* 2011;82:25-31. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.036
166. Qiu X, Zhu T, Yao B, Hu J, Hu S. Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environ Sci Technol.* 2005;39:4385-4390. doi:10.1021/es050342a
167. Hitch RK, Day HR. Unusual persistence of DDT in some Western USA soils. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992;48:259-264. doi:10.1007/BF00194381
168. Iwata H, Tanabe S, Sakal N, Tatsukawa R. Distribution of Persistent Organochlorines in the Oceanic Air and Surface Seawater and the Role of Ocean on Their Global Transport and Fate. *Environ Sci Technol.* 1993;27:1080-1098. doi:10.1021/es00043a007
169. Zhang Z, Huang J, Yu G, Hong H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ Pollut.* 2004;130:249-261. doi:10.1016/j.envpol.2003.12.002
170. Cruceru I, Iancu V, Petre J, Badea IA, Vladescu L. HPLC-FLD determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in surface water samples. *Environ Monit Assess.* 2012;184:2783-2795. doi:10.1007/s10661-011-2151-2
171. Liu X, Shi J, Bo T, et al. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: A nationwide survey in China during the period of 2009-2012. *Environ Pollut.* 2014;184:262-270. doi:10.1016/j.envpol.2013.08.035
172. Tsui MMP, Leung HW, Wai TC, et al. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Res.* 2014;67:55-65. doi:10.1016/j.watres.2014.09.013
173. 2004 WHO. *Hexachlorobenzene in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality.*; 2003. doi:WHO/SDE/WSH/03.04/74
174. Barber JL, Sweetman AJ, Van Wijk D, Jones KC. Hexachlorobenzene in the global environment: Emissions, levels, distribution, trends and processes. *Sci Total Environ.* 2005;349:1-44. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.03.014
175. Székács A, Mörtl M, Darvas B. Monitoring pesticide residues in surface and ground water in Hungary: Surveys in 1990-2015. *J Chem.* 2015;2015:15. doi:10.1155/2015/717948
176. Liu H, Liang H, Liang Y, et al. Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: A case study at JiangHan Plain, Central China. *Chemosphere.* 2010;78:382-388. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.11.009
177. Wang J, Bo L, Li L, et al. Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns. *Sci Total Environ.* 2014;500-501:113-119. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.08.092

178. Expert Advisory Forum on Priority Substances and the Expert Group on Quality Standards 2005. *Environmental Quality Standards (EQS), Substance Data Sheet, Diethylhexylphthalate (DEHP)*. Brussels; 2005.
179. Baensch-Baltruschat B, Kocher B, Stock F, Reifferscheid G. Tyre and road wear particles (TRWP) - A review of generation, properties, emissions, human health risk, ecotoxicity, and fate in the environment. *Sci Total Environ.* 2020;733:137823. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.137823
180. Sanders JM, Bucher JR, Peckham JC, Kissling GE, Hejtmancik MR, Chhabra RS. Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice. *Toxicology.* 2009;257(1-2):33-39. doi:10.1016/j.tox.2008.12.005
181. MacDonald DD, Ingersoll CG, Smorong DE, Lindskoog RA, Sloane G, Biernacki T. *Development and Evaluation of Numerical Sediment Quality Assessment Guidelines for Florida Inland Waters, Technical Report, Prepared for: Florida Department of Environmental Protection.*; 2003.
182. Škrbić BD, Miljevic N. An evaluation of residues at an oil refinery site following fires. *J Environ Sci Heal Part A.* 2002;37:1029-1039.
183. Syed JH, Malik RN, Li J, Chaemfa C, Zhang G, Jones KC. Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan. *Sci Total Environ.* 2014;472:204-211. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.109



## Прилог

Радови са резултатима истраживања у оквиру рада на докторској дисертацији

### **M21a - Рад у међународном часопису изузетне вредности**

1. B. D. Škrbić, K. Kadokami, **I. Antić**, Survey on the micro-pollutants presence in surface water system of northern Serbia and environmental and health risk assessment, Environ. Res., 166, 130-140, 2018. (IF= 5,026)

### **M22 - Рад у истакнутом међународном часопису**

1. B. D. Škrbić, K. Kadokami, **I. Antić**, G. Jovanović, Micro-pollutants in sediment samples in the middle Danube region, Serbia: occurrence and risk assessment, Environ. Sci. Pollut. Res., 25, 260-273, 2018. (IF=3.208)



# Survey on the micro-pollutants presence in surface water system of northern Serbia and environmental and health risk assessment



Biljana D. Škrbić<sup>a,\*</sup>, Kiwao Kadokami<sup>b</sup>, Igor Antić<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Novi Sad, Faculty of Technology, Laboratory for Chemical Contaminants and Sustainable Development, 21000 Novi Sad, Serbia

<sup>b</sup> Institute of Environmental Science and Technology, University of Kitakyushu, 1-1 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, Japan

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Monitoring  
Risk assessment  
River water  
Irrigation canals  
Lakes

## ABSTRACT

This study demonstrates the occurrence of 940 organic micro-pollutants in surface water of four rivers, one irrigation canal system, and two lakes in Vojvodina Province, the northern part of Serbia, summing in total eighteen samples. The number of detected chemicals ranged from 22 to 84, with 127 micro-pollutants detected at least once, representing 13% of the studied substances. The targeted compounds include n-alkanes, sterols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organochlorine pesticides polychlorinated biphenyls, pesticides, pharmaceutical active compounds, industrial chemicals, plasticizers, etc. Among the analysed compounds, sterols were the most dominant with maximum quantified concentrations. The substances which were quantified with frequency over 50% were two PAHs (2-methylnaphthalene, benzo(ghi)perylene), five sterols (cholesterol, cholestanol, stigmaterol, fucosterol, beta-sitosterol), three pharmaceuticals and personal care products (L-menthol, diethyltoluamide, caffeine), and ten household chemicals (4-tert-octylphenol, dimethyl phthalate, methyl palmitate, phenylethyl alcohol, 1-nonanol, alpha-terpineol, 2-phenoxy-ethanol, methyl myristate, acetophenone, and 2-ethyl-1-hexanol). The list of priority substances under the European Union Directive 2013/39/EU includes 49 priority substances (PSs) out of which 34 were analysed. Among these, eleven PSs were quantified, and only two compounds (fluoranthene and benzo (a) pyrene) exceeded EU Environmental Quality Standards targeted values. The obtained results were compared with the previously published data that dealt with the same targeted number of micro-pollutants in sediment samples. This revealed connections between the same sampling locations. Environmental risk assessment showed the existence of potential ecological risk as 72% of the obtained values for the ecological hazard index (HI) at investigated locations were higher than the targeted value ( $HI > 1$ ). Estimated values for hazard quotient (HQ) and hazard index (HI) for non-carcinogenic risk were lower than the targeted value, indicating no non-carcinogenic risk through dermal contact and non-intentional ingestion of water. Estimated values for cancer risk were all below  $1 \times 10^{-6}$ , which is not considered to pose significant human health risk.

## 1. Introduction

In order to get a wider picture about contamination status, sources, human health and ecological risks of micro-pollutants presence in environmental matrices, many national and international institutions have been developing guidelines for selection of micro-pollutants that should be monitored since many chemicals are in daily use (more than 100,000) (Von der Ohe et al., 2011). Environmental Quality Standard Directive 2008/105/EC (EC, 2008), followed by amended Directive 2013/39/EU (EU, 2013) and Decision 2015/495/EU (EU, 2015) together with the Directive 2000/60/EC (Water Framework Directive, WFD) (EC, 2000) led to the establishment of a list of 66 organic pollutants with the wide range of chemical nature (49 priority substances

(PSs) from Directive 2013/39/EU (EU, 2013) and 17 contaminants of emerging concern (CECs) from the Watch List of Decision 2015/495/EU (EU, 2015).

Conversely, limited data on the occurrence of emerging compounds (ECs) in the freshwater environment is available, because of the difficulty and expenses involved in sampling and analysis since the majority of analytical protocols are focused on regulated compounds (Murray et al., 2010). Therefore, method development and validation of emerging compounds is a financial and technical challenge. The analytical techniques capable of identifying and quantifying many different chemical groups are becoming essential tools in prioritizing organic micro-contaminants. An automated identification and quantification system with gas chromatography–mass spectroscopy database (AIQS-DB

\* Correspondence to: University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia.  
E-mail address: [biljana@tf.uns.ac.rs](mailto:biljana@tf.uns.ac.rs) (B.D. Škrbić).

GC–MS) method for identification and quantification of hundreds of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in environmental and food samples in a single analytical run was developed by Kadokami et al. (2005).

There are many studies relating the human health risk of selected classes of persistent chemical compounds (PAHs, PCBs) in different matrices, i.e. water, sediment, soil, road dust (Yu et al., 2014; Škrbić et al., 2017a, 2017b; Tongo et al., 2017). However there is limited information dealing with the simultaneous health risk assessment for more than one chemical class (Tang et al., 2017). In order to overcome this gap, this study deals with human health risk estimation of several groups of SVOCs quantified in surface water using the US Environmental Protection Agency (USEPA) protocol for human health risk assessment (USEPA, 2004, 2011, 2017).

There are many European countries (40, including the Republic of Serbia) without a single surface water monitoring study on the presence of micro-pollutants in the period of 2012–2017 (Sousa et al., 2018). Although Directive 2013/39/EU (EU, 2013) and Decision 2015/495/EU (EU, 2015) have been issued to prevent the adverse effects of specific compounds, many other emerging organic compounds which have been frequently found, such as caffeine, naproxen, metolachlor, estriol, acetaminophen, ibuprofen, atenolol, bisphenol A, etc are not included in the mentioned regulatory documents. Therefore, monitoring campaigns of compounds most frequently found in elevated concentrations, which are not included in the current regulations, and their risk assessment should be performed in different countries, over different seasons, comprising relevant sampling points in a more concerted way (Sousa et al., 2018). As a result, the aims of this study were a) to obtain extensive data regarding presence of a wide range of SVOCs in the water systems of northern Serbia; b) to compare the data with the previously published data for similar water systems and previously published data on the determination of the same number of SVOCs in sediment samples from the same locations at the same period of sampling (Škrbić et al., 2018); c) to evaluate the environmental and human health risks; d) to identify areas of concern for further investigation, and e) to determine the possible sources of emission by applying multivariate statistical analysis.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Sample collection

The total number of samples taken was 18, including several locations on The Danube, the River Tisza, the River Begej, the River Krivaja, Danube-Tisza-Danube irrigation canal and two lakes (Fig. 1). These locations were chosen to cover all surface water systems in northern Serbia. Description of the sampling locations and water system types are given in Table 1. For comparison purposes, the codes of sampling (S1–S10) of our previous study (Škrbić et al., 2018), which dealt with the determination of the same number of SVOCs in sediment samples taken from the same sampling locations at the same period (as water samples), are found in Table 1 along with the codes of sampling locations (RW1–RW18) reported in this study. The total number of sediment samples in the previous study was ten. Two additional locations, which were not included in the previous study, are the natural lake Tikvara and the artificial lake in Bođani. The lakes have been used for fishing and recreational activities, especially for swimming during summer.

Water samples (coded from 1 to 18, Table 1, Fig. 1) were taken from surface water (up to 1.0 m deep) using amber glass bottles, in September 2014. The samples were transferred into glass bottles (1 L) previously washed with detergent, purified water, acetone, hexane and also with the sampled water from the point of collection. The bottles containing water samples, with minimum air head-space, were kept in an ice box and transported to a laboratory. Water samples were stored in the dark at a temperature of 4 °C and extracted within two weeks after sampling.

### 2.2. Sample preparation and micro-pollutants determination

Before extraction, surface water samples were filtered through a Whatman GMF-150 glass fibre filter. The extraction of the micro-pollutants was based on liquid-liquid extraction using dichloromethane followed by re-constitution in hexane without any sample clean-up involved in sample preparation. Full list of the chemicals used and the description of the sample preparation method are given in the Section S1 of the Supplementary material. The surface water extracts were analysed by using gas chromatographic–mass spectrometric (GC–MS, QP-2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japan) method. This method is capable of operating in both selected ion monitoring (SIM) and total ion monitoring (TIM) modes and in conjunction with a mass spectral database it is able to identify and quantify nearly 1000 SVOCs (Table S1). Additionally, gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry (GC–MS–MS, TSQ Quantum XLS, Thermo Fisher Scientific, Yokohama, Japan) (selected reaction monitoring, SRM), which provides lower quantification limits, was employed for organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), as OCPs and PCBs are generally presented in environmental matrices at lower concentration ranges in comparison to the other targeted compounds (Škrbić et al., 2018). For the substances which were quantified by multiple methods (GC–MS (TIM/SIM) and/or GC–MS–MS (SRM)) results obtained by GC–MS–MS (SRM) were preferentially used followed by the results of GC–MS (SIM) and GC–MS (TIM).

Data on the analytical quality control, internal standards, GC–MS–SIM/TIM and GC–MS–MS–SRM settings, method limits of detection (MDL) are given in Tables S1–S3 and in the Sections S2 and S3 of the Supplementary material.

The MDLs of PAHs, OCPs, sterols, and PCBs measured by SIM were 1, 2, 8–320, and 0.4–1.6 ng/L, respectively, while the MDL of OCPs and PCBs measured by SRM ranged from 0.1 to 0.4 ng/L. The MDL of the remaining compounds measured by TIM were between 5 and 500 ng/L (Duong et al., 2015). The accuracy and precision of the developed method for more than 200 model compounds, that represent semi-volatile organic compounds that can be measured with GC–MS–SIM/TIM and GC–MS–MS–SRM, were reported in the previously published studies (Kadokami et al., 1995; Jinya et al., 2011).

### 2.3. Statistical analysis

Descriptive statistical parameters such as mean, median, minimum, and maximum values were calculated to describe the micro-pollutants contents in all samples using Microsoft Excel 2007 (Microsoft Office). Principal component analysis (PCA) was used to clarify possible emission sources of groups of SVOCs that are structurally similar or have similar usage. The data are log-transformed before applying the statistical analysis to get more symmetric distribution (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010). In the statistical analysis, when concentrations were below the MDL, a value of half of the MDL was used (Škrbić et al., 2005a; Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007; Montuori et al., 2016). Statistical analysis was carried out by using DEL 13.2 Statistica (Tulsa, Oklahoma, USA).

### 2.4. Ecological and human health risk assessment

Ecological risk of the micro-pollutants quantified in the study was evaluated by calculating risk quotients (RQs) of individual compounds relative to fish (one of three different representative trophic levels of the ecosystem, such as algae, *Daphnia magna*, and fish) as the representative of environmental living organisms (Ginebreda et al., 2010). The estimation was carried out based on EMEA guidelines (CHMP, 2006; Ginebreda et al., 2010; Chen et al., 2015); RQ was calculated as the ratio between Measured Environmental Concentration (MEC) and Predicted No-Effect Concentration (PNEC). If the value of RQ is higher than unity it is interpreted as environmental risk, while

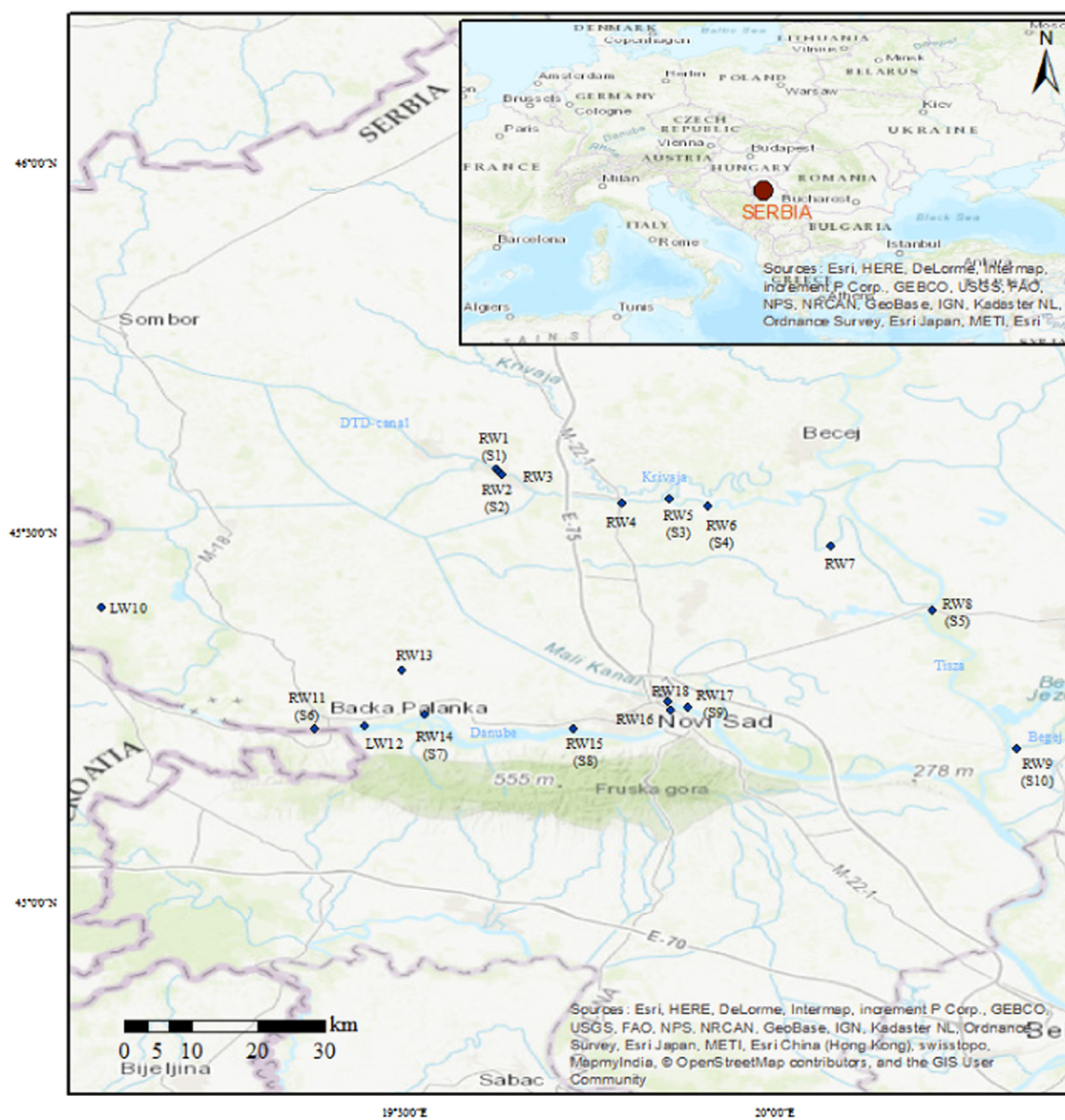


Fig. 1. Sampling locations.

$RQ < 1$  indicates no risk (Ginebreda et al., 2010). The detailed explanation of the RQ estimation is given in Text S4 of the [Supplementary material](#). The same methodology of RQ estimation has been already applied in numerous studies dealing with the determining the presence of micro-pollutants in surface waters (Ginebreda et al., 2010; Cho et al., 2014; Chen et al. 2015).

Conversely, humans can be exposed to micro-pollutants contaminated environmental matrices through ingestion, inhalation and dermal contact. Contact with surface water is usually realized by dermal contact through occupational and recreational activities, and by non-intentional ingestion of water (Duodu et al., 2017). In Serbia, surface waters (rivers, lakes, and canals) are commonly used for fishing and recreational activities, especially during summer. USEPA health risk assessment protocol was used (USEPA, 2004, 2011, 2017) in order to evaluate the potential human health risk that the surface water might pose. Assessment was carried out for adults (70 kg). Non-carcinogenic hazard indices, hazard quotients (HQs), hazard index (HI) and cancer risk (CR) of selected micro-pollutants were calculated by applying the equations from the USEPA (2004), given in the [Section S4 of the Supplementary material](#), by using average concentrations of micro-

pollutants found in the investigated water samples. Similar approach has been taken in several recent studies which dealt with adverse health impacts in the form of non-carcinogenic and carcinogenic risk assessment attributable to micro-pollutants in river water (Tongo et al., 2017; Tang et al., 2017). Also, non-cancer hazard indices and CR were evaluated for micro-pollutants which were quantified and are listed in USEPA (2017) (Table S4). Regarding the non-carcinogenic risk indices, if the hazard quotient (HQ) or hazard index (HI) values are lower than unity, public health risk is considered to be low, while for the values between one and three the risk has not been considered high enough for remediation actions to be applied. Values higher than three are considered to pose a significantly higher health risk (Liu et al., 2016). Cancer risks surpassing  $1 \times 10^{-4}$  are viewed as unacceptable, risks below  $1 \times 10^{-6}$  are not considered to pose significant health threats, and risks between  $1 \times 10^{-4}$  and  $1 \times 10^{-6}$  are generally considered an acceptable range, depending on the situation and circumstances of exposure (USEPA, 2000; Tongo et al., 2017). Values used for risk estimation are provided in [Section S4 of the Supplementary material](#).

**Table 1**  
Description of the sampling locations and samples collected throughout the Vojvodina Province, the northern of Serbia.

| Sample code | Latitude/<br>longitude <sup>a</sup> | Sampling locations  | Description of sampling locations  |
|-------------|-------------------------------------|---|--|
| RW1 (S1)    |                                     | Great Bačka Canal <sup>b</sup> before Vrbas town  | Near sewage effluent of the Kula town into the Great Bačka Canal   |
| RW2 (S2)    |                                     | Small canal (belonging to the DTD canal system) close to inlet in the Great Bačka Canal, Vrbas town       | Near meat industry and confectionery plants  |
| RW3         |                                     | Great Bačka Canal, Vrbas town   | Near edible oil production plant   |
| RW4         |                                     | Great Bačka Canal, Srbobran town  | Wastewater from distillation of alcohol, dispatch station of refinery oil industry                               |
| RW5 (S3)    |                                     | Inlet of the Krivaja River <sup>c</sup> into Great Bačka Canal, between Srbobran town and Bačko Gradište. | Near operating oil wells, waste water from municipal solid waste landfill, slaughterhouse and farm meat industry |
| RW6 (S4)    |                                     | Great Bačka Canal after inlet of the Krivaja River, between Srbobran town and Bačko Gradište.             | Near operating oil wells   |
| RW7         |                                     | Small canal of the river Tisza, Curug village   | Municipal wastewater   |
| RW8 (S5)    |                                     | Tisza river <sup>d</sup> , between Novi Bečej town and Titel town   | Downstream waste water cardboard industry and slaughterhouse   |
| RW9 (S10)   |                                     | Begej river <sup>e</sup> , Titel town   | Downstream from edible oil production plant, slaughterhouse, detergent industry in Zrenjanin town                |
| LW10        |                                     | The artificial lake in Bodani village, near Bač town  | Recreational lake, no close polluters  |
| RW11 (S6)   |                                     | Danube river, Bačka Palanka town (at 1299 km of the Danube flow)  | Public beach   |
| LW12        |                                     | Tikvara, Bačka Palanka town   | Small lake connected with the Danube River   |
| RW13        |                                     | Danube-Tisza-Danube canal, near Čelarevo village  | Downstream from chips industry   |
| RW14 (S7)   |                                     | Danube river, Čelarevo village (at 1287 km of the Danube flow)  | Downstream from industrial plants in Bačka Palanka town  |
| RW15 (S8)   |                                     | Danube river, Futog village (at 1269 km of the Danube flow)   | Place at river bank as a station of transfer boat (srb. "skela")   |
| RW16        |                                     | Danube river, Novi Sad town (at 1255 km of the Danube flow)   | Near municipal sewage effluent   |
| RW17 (S9)   |                                     | Danube river, Novi Sad town (at 1252 km of the Danube flow)   | Downstream the oil refinery  |
| RW18        |                                     | Danube-Tisza-Danube canal, Novi Sad town  | The canal before its inlet into the Danube River, near the ex-chemical industry and shipyard                     |

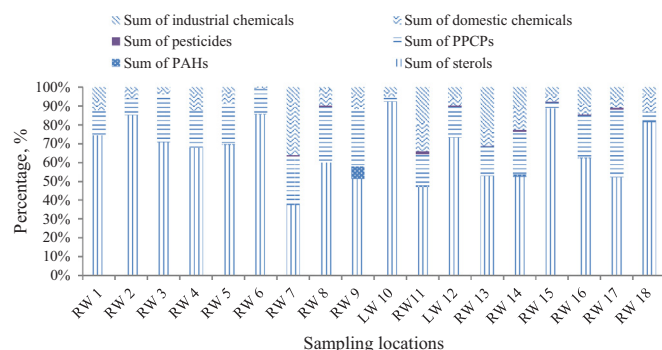
<sup>a</sup> RW1 (S1) (45°35'55" N; 19°36'13" E); RW2 (S2) (45°35'7"N; 19°38'25" E); RW3 (45° 34' 46" N, 19° 37' 53" E); RW4 (45° 32' 29" N, 19° 47' 35" E); RW5 (S3) (45°32'47" N; 19°50'57" E); RW6 (S4) (45°32'42" N; 19°25'28" E); RW7 (45° 28'58" N, 20° 4'29" E); RW8 (S5) (45°23'42" N; 20°12'38" E); RW9 (S10) (45°12'39" N, 20°20'50" E); RW10 (45° 2' 1" N, 19° 5' 24" E); RW11 (S6) (45°14'8" N; 19°25'28" E); RW12 (45° 14' 5" N, 19° 22' 42" E); RW13 (45° 18' 54" N, 19°29'48" E); RW14 (S7) (45°15'21" N; 19°31'56" E); RW15 (S8) (45°14'3" N; 19°43'5" E); RW16 (45° 15'41" N, 19° 51'33" E); RW17 (S9) (45°15'48" N, 19°53'1" E); RW18 (45° 16'19" N, 19° 51'19" E) .

<sup>b</sup> Great Bačka Canal – a part of the Danube-Tisza-Danube (DTD) Canal system which water is used for irrigation of agriculture fields in Vojvodina Province. It runs from Bezdan (on the Danube River) to Bečej (on the Tisza River). The canal is 118 km long.

<sup>c</sup> The Krivaja is a river in the northern part of Serbia. With the length of 109 km it is the longest river that flows completely within the borders of the Serbian province of Vojvodina, northern part of Serbia. It empties into the Great Bačka Canal. It is not navigable.

<sup>d</sup> Tisza is one of the main rivers of Central Europe (966 km long). It starts in Ukraine and flows through Romania, Hungary and Serbia, where it empties into the Danube River.

<sup>e</sup> Begej (or Bega) river is a 254 km long river that starts in Romania (178 km) and flows through Serbia (76 km) before it empties into the Tisza River.



**Fig. 2.** Contribution of different chemical groups among sampling locations.

## 2.5. GIS mapping

Geographic information system (GIS) is a popular technology which is used in mapping of spatial distribution of micro-pollutants and prediction of concentrations of pollutants at un-sampled sites (Yu et al., 2015; Škrbić et al., 2018). Combining pollution assessment and GIS mapping leads to better understanding of the pollution status of micro-pollutants (Liu et al., 2016). Software used for the geochemical mapping was ArcGIS Version 10.5 developed by ESRI. Based on data measured at the sampled locations, spatial interpolation was employed to estimate attribute values at un-sampled sites in the studied area. The inverse distance weighting (IDW) method was adopted for the

interpolation of geographical data and was widely used in environmental analysis (Maanan and Robin, 2010; Kalloul et al., 2012; Maanan et al. 2015, Škrbić et al. 2018) Detailed information on the application of IDW methodology can be found in our previous study (Škrbić et al., 2018) and is given in Section S5 of the Supplementary material.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Distribution of micro-pollutants in surface water

Table S5 summarises the concentrations, ranges, frequency of occurrences, mean and median values of individual micro-pollutants at each sampling location. In total, 127 compounds were quantified out of 940 analysed, representing 13% investigated substances. Targeted micro-pollutants can be divided into several groups according to their chemical similarities (e.g. PAHs) or similarities in usage (e.g. pesticides, personal care products). There is a separate group of substances which have similar chemical structure and usage (e.g. PCBs). Composition profiles of micro-pollutants were presented in Fig. 2 without including the impact of n-alkanes. The main source of n-alkanes are supposed to be terrestrial plants as there was not enough data for distinguishing the sources of n-alkanes by using standardised distinguishing methods. In our previous study, n-alkanes in sediment samples originated from terrestrial plants (Škrbić et al., 2018). Among the analysed chemical compounds, sterols were dominant accounting from 38% (RW7) to 92% (RW10) of the total micro-pollutant concentrations (Fig. 2). The number of quantified compounds at all investigated sampling locations

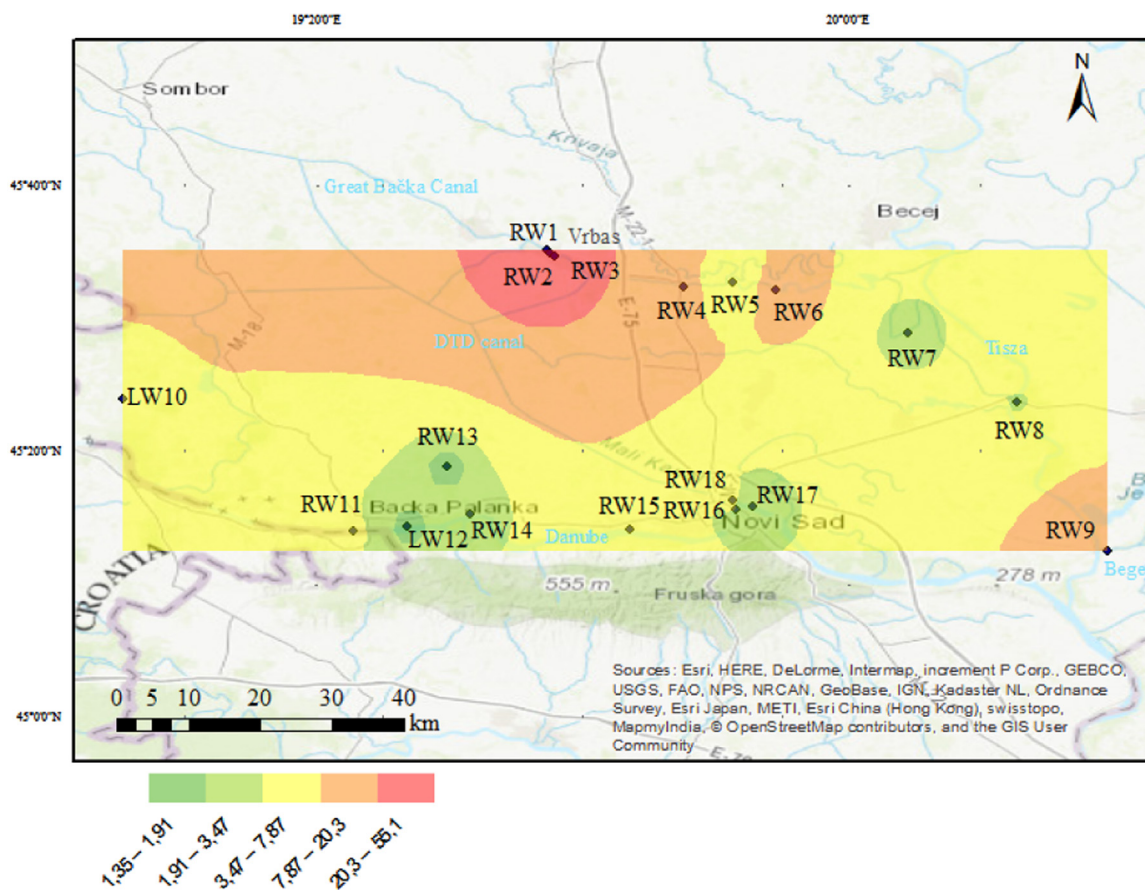


Fig. 3. Spatial distribution of the total micro-pollutant concentrations.

varied from 22 (RW17) to 84 (RW9).

Different contamination levels were observed when comparing data from the investigated water systems (rivers, canal, and natural and artificial lakes) (Fig. 3). The Great Bačka canal is one of the most polluted waterways in Europe (Krčmar et al., 2017). To better understand pollution status of the Great Bačka canal, five samples were taken along the Great Bačka canal and the highest concentration of the total quantified micro-pollutants was observed in Vrbas (RW2, 55.1 µg/L). The concentration of total micro-pollutants at the sampling location upstream from Vrbas (Fig. 1, RW1) was 1.70 µg/L. The reason for such a low concentration in comparison to the RW2 could be explained by the influence of the remediation process at the sampling location RW1 undertaken by the local fishing community. Sample locations downstream from Vrbas had decreasing values of total micro-pollutants contamination. This clearly demonstrates the impact of Vrbas, where many anthropogenic activities such as edible oil production plant, confectionery plant, etc., influence environmental pollution.

Six water samples were taken from The Danube, starting from Bačka Palanka (RW7, near the point where The Danube enters Serbia) moving downstream from Novi Sad (RW17). The mean value of the total micro-pollutant concentration was 1.66 µg/L, while the coefficient of variation was 0.23 µg/L when the outlier sampling location RW15 (7.02 µg/L) was excluded from the calculation. At the mentioned sampling location (RW15), sterols contributed up to 89% of the total micro-pollutant concentration. The RW15 sample was taken near the influent of untreated municipal wastewater in The Danube, which could explain the elevated concentrations of sterols. Water sample RW8, taken from the river Tisza (the Danube tributary river) showed higher total micro-pollutant concentration (3.39 µg/L) in comparison to the mean value for The Danube. Again, at the above mentioned location sterols contributed up to 60% of the total concentration. Only one sample (Bač,

near Bođani, LW10) was taken from artificial lakes which are widespread in the northern Serbian Province. However, the lakes (natural or artificial) were not the primary objective of this study. The reason for choosing these artificial and natural lakes was to obtain preliminary information regarding the level of micro-pollutants for further monitoring programs, as the mentioned water bodies are often used for recreational and fishing activities. The total concentration of micro-pollutants found in the artificial lake was 7.16 µg/L of which 6.61 µg/L (92%) came from sterols, while the total concentration of micro-pollutants found in natural Lake Tikvara was 3.68 µg/L of which 2.70 µg/L (73%) came from sterols.

In sampling locations RW7, RW13, and RW18, which represent parts of Danube-Tisza-Danube canal, the concentrations of the total micro-pollutants were 2.14 µg/L, 1.35 µg/L and 4.54 µg/L, respectively. In comparison with the mean value for The Danube (1.66 µg/L) such elevated concentrations (except for the sampling location RW13) could be explained by lower dilution capacity of the canal in comparison to The Danube. Still, the observed concentrations were lower than the average value of the total micro-pollutants concentration for the Great Bačka canal (20.4 µg/L). Sampling locations RW13 and RW18 are physically separated from the other sampling locations belonging to the Great Bačka canal as they are part of the so called “small canal” (Fig. 1). These locations are not under the direct influence of Vrbas. Rivers Krivaja and Begej are the tributary rivers of the Great Bačka canal and the river Tisza, respectively. The sums of the total micro-pollutants concentrations were 2.96 µg/L and 12.2 µg/L for rivers Krivaja and Begej, respectively.

### 3.2. Micro-pollutants in the light of the European legislations

Directive 2013/39/EU (EU, 2013), together with Decision 2015/

39/EU (EU, 2015), comprises a total of 66 organic pollutants for regular monitoring in EU water bodies. Directive 2013/39/EU recommended monitoring 45 priority substances (PSs) (41 organic PSs and 4 heavy elements) together with 8 other certain pollutants set by EU Environmental Quality Standards (EQS) (Directive 2008/105/EC) (EC, 2008), resulting in 49 organic substances in total. Two years after the first “Watch List”, Directive 2013/39/EU (EU, 2013) includes 17 additional organic compounds, the so-called contaminants of emerging concern (CECs). For the mentioned CECs, monitoring data need to be obtained for the purpose of supporting future prioritization exercises (Sousa et al., 2018). Many substances which are under Decision 2015/39/EU (EU, 2015) (Table S6) have different physico-chemical properties and are more appropriate for liquid-chromatography triple quadrupole mass spectrometry determination. However, in the study 4 (acetamidiprid thiamethoxam, methiocarb, oxadiazon) out of 17 substances from the “Watch List” were under the consideration. None of the mentioned substances from the “Watch List” was quantified. In our previous study (Čelić et al., 2017), three CECs (17 $\alpha$ -ethinylestradiol (EE2), Estrone (E1), 17 $\beta$ -estradiol (E2)) were investigated in surface water samples taken from rivers in northern Serbia, adding up to 7 out of 17 substances under the “Watch List”.

From the Directive 2013/39/EU (EU, 2013) 34 out of 52 PSs were under consideration (Table S6), while only 11 PSs were quantified. Among these, two PSs (hexachlorobenzene, benzo(g,h,i)-perylene) were quantified with frequency over 60% (Table S5). All other quantified PSs showed the frequency of occurrence in the range from 11% to 50%. EU Environmental Quality Standards (EQS) sets the targeted values, obtained from chronic toxicity data for annual average value (AA-EQS) and from acute toxicity data for maximum allowable concentration (MAC-EQS) (EU, 2013; Sousa et al., 2018), which should not be exceeded in water, sediment or biota. Compliance with AA-EQs and MAC-EQs sets the chemical status of water body as “good”. Fluoranthene exceeded AA-EQS (0.0063  $\mu\text{g/L}$ ) at sampling location RW14 (0.0066  $\mu\text{g/L}$ ), but the observed concentration was lower than the MAC-EQS (0.12  $\mu\text{g/L}$ ) for fluoranthene. Benzo (a) pyrene showed the concentrations above the AA-EQS at three sampling locations (RW2, RW9, RW14), while MAC-EQS for benzo (a) pyrene was not exceeded. Other priority substances and priority hazardous substances (EU, 2013, 2015), which were the subject of this study (Table S6), did not exceed their AA-EQS and MAC-EQS targeted values at any analysed sampling location.

### 3.3. Comparison with the compounds quantified in sediment samples

The results obtained for water samples are compared with the results published in our previous paper (Škrbić et al., 2018) which dealt with the determination of the same number of compounds in sediment samples. Fig. 4a and b show the comparison of the number of detected compounds and the total micro-pollutant concentrations at given locations, respectively. As it can be seen, the maximum number of detected compounds was found at the same sampling location, the river Begej, accounting 117 and 84 compounds detected in sediment and river samples, respectively. It is worth mentioning that in our previous study regarding determination of 81 pharmaceutical drugs in different types of water (surface, underground, drinking, etc) in Serbia, the highest number of pharmaceutical compounds in surface water was quantified in the river Begej. Moreover, the river Begej had the highest concentration of total pharmaceutical compounds (2434 ng/L) among all studied water types, except for the municipal water sample (Petrović et al., 2014). The total number of different compounds quantified at all sampling locations in sediment samples was 143, while in the river water samples it was 127. As the targeted compounds are mainly SVOCs (Table S1), it is obvious that they tend to be adsorbed in sediments, which explains the higher number of quantified compounds in sediments. Additionally, some compounds in river water could be found periodically, while in this study the sampling of river water was carried

out only once. Opposite to river water samples, micro-pollutants have been absorbed into sediment samples over time and they give information about the history of pollution. Therefore, river water monitoring is not enough to estimate the pollution level of water environment. Further on, sampling location RW2 (Vrbas) has the maximum concentration of the total micro-pollutants in both, sediment and river water samples (Fig. 4b) suggesting that adequate measures need to be applied at this location. Contrary to Vrbas, Novi Sad has the minimum concentration of the total micro-pollutants in both, sediment and river water samples.

### 3.4. n-Alkanes and sterols

The concentration of n-alkanes in surface water ranged from 0.014  $\mu\text{g/L}$  (RW17) to 77.1  $\mu\text{g/L}$  (RW9). The maximum concentration of n-alkanes was observed at the site RW9, followed by sampling locations RW14 (12.1  $\mu\text{g/L}$ ), RW4 (7.42  $\mu\text{g/L}$ ), and RW5 (6.27  $\mu\text{g/L}$ ), with the coefficient of variation (CV) of 228% (all sampling locations) and 193% for surface water of canals. So, n-alkanes presence could be classified as nonpoint pollution.

The total sterol concentration ranged from 0.683  $\mu\text{g/L}$  (RW11) to 46.9  $\mu\text{g/L}$  (RW2), with an average value of 6.47  $\mu\text{g/L}$  (Table S5). Spatial distribution of sterol is given in Fig. 5. Sterols are unevenly distributed throughout the investigated rivers, canals, and lakes. The highest total sterol concentration was observed in Vrbas (Danube-Tisza-Danube canal), followed by downstream sampling locations, RW4-RW6, and the sampling location on the river Begej (RW9). All the mentioned sites represent rivers and canals with low dilution capacity in comparison to the sites on The Danube, which showed lower contamination levels of the total sterol concentration. Lake water samples, LW10 and LW12, showed higher to moderate contamination levels, respectively, in comparison to the other sampling locations excluding highly contaminated canals. Higher concentration of the total sterols at LW10 in comparison to LW12 could be explained by the fact that lake LW12 is connected to The Danube which leads to the mass transfer from the lake to The Danube and vice versa. The obtained concentration range for total sterols in river and lake samples could be compared to similar studies, e.g., Kong et al. (2015) reported concentration range for the same number of investigated sterols at 20 sampling sites, including locations in 3 watersheds (Jiyun River, Hai River and Dulu River) and 2 sewage canals, to be from 4228 ng/L to 22,528 ng/L, with the average value of 11 324 ng/L. Hotspot sampling location RW2 showed a higher contamination level for total sterol concentration in comparison to the study undertaken by Kong et al. (2015), while the average value was lower than in the rivers and canals in Japan (Kong et al., 2015). Among the specific compounds, cholesterol was observed in every sample. Simultaneous presence of cholesterol, coprostanol, and epicoprostanol is considered to be a diagnostic tool for human fecal contamination (Kong et al., 2015). Simultaneous presence of the mentioned sterols was observed at sites RW2-RW4 (DTD canal), RW9 (the river Begej) and RW16 (The Danube, Novi Sad). Coprostanol/cholesterol ratio higher than 0.2 indicates human fecal pollution (Grimalt et al., 1990; Furtula et al., 2012; Kong et al., 2015). Coprostanol/cholesterol ratio calculated for sites RW2, RW3, RW9, RW16, and RW17 was higher than 0.2 confirming the previous statement. Moreover, the ratio of coprostanol to cholesterol plus cholestanol higher than 0.2 also indicates fecal pollution (Furtula et al., 2012). In this study, values higher than 0.2 were determined at the same five sampling sites (RW2, RW3, RW9, and RW17) (Table S5) indicating that the investigated water samples are contaminated by raw sewage (Quéménéur and Marty, 1994).

### 3.5. Persistent organic compounds

Organochlorine pesticides ( $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD) were detected with frequency of occurrence lower than 20% in concentrations less than 0.001  $\mu\text{g/L}$ . As the

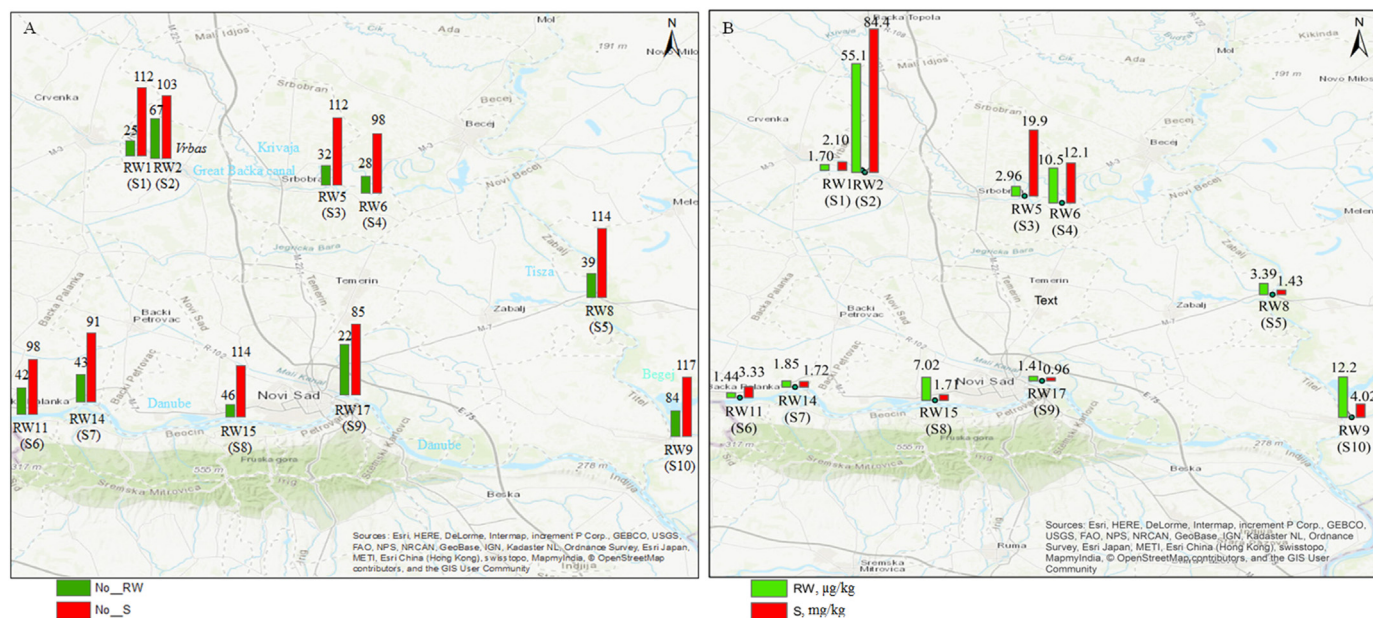


Fig. 4. a) Number of quantified compounds and b) concentrations found in river water (µg/L) and sediment samples (mg/kg) taken from the same sample location.

dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) was not detected in any of analysed water samples, this clearly demonstrates that there were no recent inputs of DDT in the studied areas. Such a low frequency of occurrence is expected as the production and use of the mentioned organochlorine pesticides were banned few decades ago and DDT has been banned in Serbia since 1989 (Sakan et al., 2017).

PCBs were quantified in the range < MDL-0.0123 µg/L (RW2), with an average and median values of 0.0022 µg/L and 0.0003 µg/L, respectively. Sampling location RW2 showed the highest concentration for the sum of PCBs, which was in accordance with the result for total PCBs concentration quantified at mentioned site in sediment samples (Škrbić et al., 2018).

In total, 50 PAHs were analysed with 16 priority PAHs being recommended by the USEPA. Total concentration of PAHs ranged from 0.001 µg/L to 0.814 µg/L (average 0.073 µg/L), while the range of USEPA PAHs was from < MDL to 0.077 µg/L (average 0.009 µg/L). The total PAHs concentration was comparable with the results for 16 USEPA PAHs obtained from The Tiber and its estuary, Italy (10.3–951.6 ng/L) (Montuori et al., 2016). Comparison of the composition profiles of two- to six-ring aromatic PAHs in the investigated samples revealed similarities in composition of PAHs among the sampling locations (Fig. 6). Lower molecular PAHs (two-, three- and four-ring) were the most abundant in river, canal, and lake samples as lower molecular PAHs have higher water solubility and relatively higher vapor pressures in

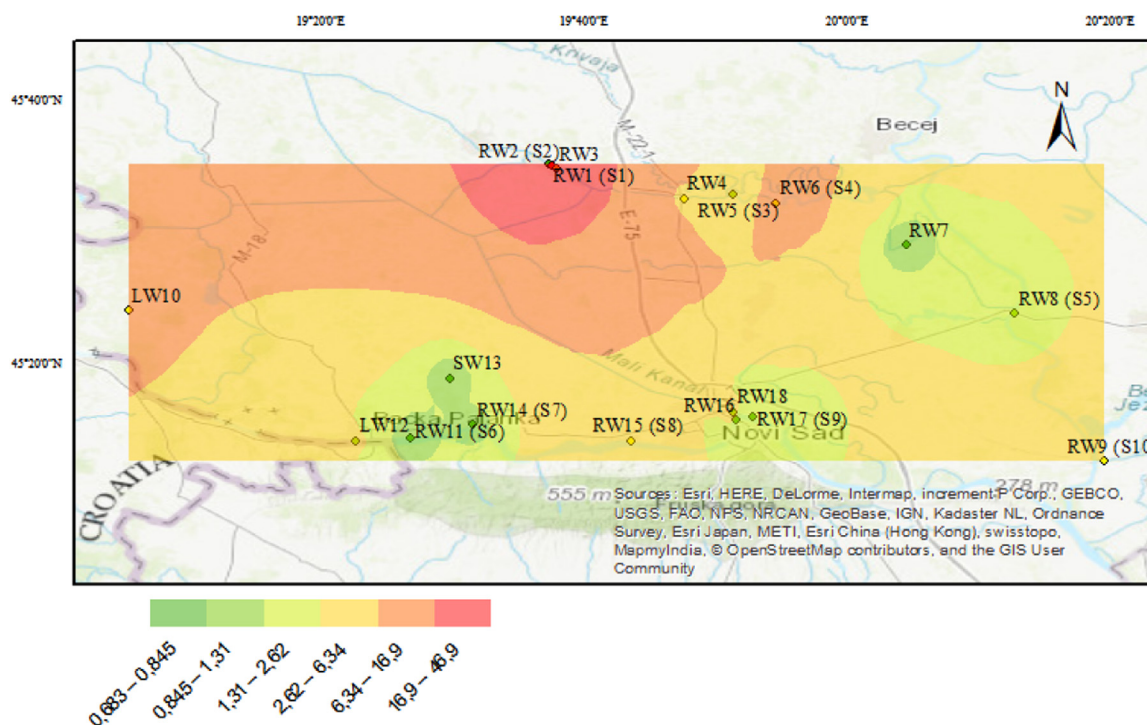


Fig. 5. Total sterol distribution on investigated locations.



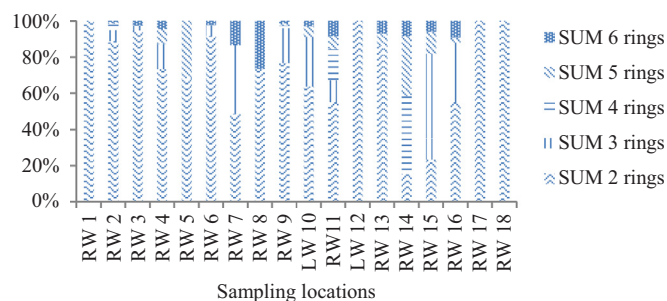


Fig. 6. The composition profiles of two- to six-ring aromatic PAHs.

comparison to higher molecular PAHs (5- and 6-ring). In our previous study (Škrbić et al., 2018), higher molecular PAHs (4- and 5-ring) were the most abundant in sediment samples. The obtained results were in accordance with the results reported by Montuori et al. (2016) for water samples in The Tiber and its estuary, Italy.

The concentrations of 16 USEPA PAHs quantified (< MDL to 0.077 µg/L) were comparable to the ones found in rivers Elbe and Weser, Germany (10.0–40.0 ng/L) (Siemers et al., 2015), and Jiulong River Estuary, China (28.6–48.5 ng/L) (Wu et al., 2015). Generally, the obtained concentration range was much lower than in other rivers in the world; e.g., the river Gomti, India (60–84 210 ng/L) (Malik et al., 2011); The Danube, Hungary (25.0–1208.0 ng/L) (Nagy et al., 2014); and the river Songhua, China (163.5–2746.2 ng/L) (Zhao et al., 2014), etc. During the JDS3, eight PAHs were targeted as “old” priority substances according to directive 2008/105/EC (EC, 2008). Naphthalene was quantified in maximum concentration (0.0401 µg/L) (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015), while in this study phenanthrene was quantified with maximum concentration (0.0393 µg/L).

### 3.6. Specific substances quantified in river water samples

L-Menthol (with 90% frequency of occurrence), diethyltoluamide (85%), caffeine (80%), carbamazepine (50%), and ibuprofen (5%) were quantified among pharmaceuticals and personal care products. Caffeine was quantified in concentration range from 0.131 µg/L to 5.54 µg/L (average 1.01 µg/L). Sampling locations RW3 (5.54 µg/L) and RW2 (3.61 µg/L) showed the highest contamination, representing water recipients with low dilution capacity. Observed concentration range is in accordance with the reported value for caffeine in freshwater environment (0.96 µg/L (median or mean values were reported by Murray et al., 2010); 40 µg/L (maximum)) and frequency of occurrence (95%). Caffeine concentrations in The Danube were in the range from 60 ng/L to 340 ng/L (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015) and were generally lower than in this study. During the JDS3 study (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015), highest contamination with caffeine was observed in The Danube tributary rivers, Velika Morava, Rüssenski Lom, and Arges (800–1700 ng/L), while the concentrations in all other tributaries were similar or lower than in The Danube. The maximum observed concentrations are still lower than the maximum concentrations observed for caffeine in this study. Elevated caffeine concentrations may indicate the release of untreated municipal wastewater or a malfunction of biological wastewater treatment steps, as caffeine is easily biodegradable during the wastewater treatment. Release of untreated municipal wastewater is the obvious reason for elevated concentrations, since in the Republic of Serbia only a fraction of wastewater is treated in any way (Schröder et al. 2016, Škrbić et al. 2018). Carbamazepine, a mood-stabilizing drug, was quantified in the range from 0.094 µg/L to 0.473 µg/L (average 0.248 µg/L); obtained concentration range is higher than the median or mean value for freshwater environment reported by Murray et al. (2010) (0.075 µg/L), but lower than the maximum quantified concentration 12 µg/L reported in the mentioned review. During the JDS 3 survey (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015),

carbamazepine was quantified in all samples analysed (n = 71) in concentration range from 3.6 ng/L to 68 ng/L (average 26 ng/L). In the previous study undertaken in 2012 (Petrović et al., 2014), carbamazepine was the most frequent quantified pharmaceutical drug (72.73%, n = 11) in surface water samples from rivers in Serbia. It was quantified in the range from 2.4 ng/L (MDL) to 35.5 ng/L, which was lower than concentrations observed in this study. Diethyltoluamide (insect repellent), a widely used chemical applied to skin or clothing which deters or repels insects, was found in a range from 0.01 µg/L 0.125 µg/L and was between the range from 0.06 µg/L (median or mean value) to 1.1 µg/L (max concentration) reported for freshwater environment (Murray et al., 2010).

Opposite to the results reported for freshwater environment for 4-tert-octylphenol (4-t-OP), detected with low frequency of occurrence (0.013 µg/L (median or mean), 0.56 µg/L (max concentration) (Murray et al., 2010), this substance was detected with high frequency of occurrence (72%) (in the range from 0.006 µg/L to 0.015 µg/L, 0.009 µg/L average). 4-Nonylphenol and 4-t-OP are widely used for production of alkylphenol polyethoxylates (APEs), (non ionic surfactants in a large variety of industrial and commercial applications) by sequential ethylene oxide addition to a hydrophobic alkylphenol (Cruceru et al., 2012). As the APEs are not stable in the environment, they are easily degradable to alkylphenols (especially nonylphenol and octylphenol) which are endocrine disruptors with high estrogenic effects in a large number of organisms, including humans (Cruceru et al., 2012). Bisphenol A, widely used in the chemical industry as plasticiser, antioxidant in cosmetics, etc., was quantified in the range from 0.028 µg/L to 0.407 µg/L (with 39% frequency of occurrence). During the JDS 3 study (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015), bisphenol A was quantified with 6% frequency of occurrence (68 sites were under the consideration) with the maximum concentration of 1.94 µg/L (MDL 0.1 µg/L). Phthalate esters (PEs) were quantified in the positive samples in the range of 0.026 µg/L to 0.687 µg/L (0.134 µg/L average). Dimethyl phthalate was quantified with the highest frequency of occurrence (18%), while bis (2-ethylhexyl) phthalate was quantified in the maximum concentration (0.676 µg/L) (Table S5). PEs were quantified in concentrations up to 20 µg/L in Pearl River Delta, China (Liu et al., 2014), while di-n-butyl phthalate was determined with frequency of occurrence near 100% and up to 1520 ng/L in China (Tsui et al., 2014). The total number of pesticides analysed was 452, while only 9 were quantified at least once. Hexachlorobenzene (HCB) and metolachlor were found with 100% and 44% frequency of occurrence, respectively. The use of HCB as fungicide was discontinued in many countries in the 1970s owing to concerns about adverse effects on the environment and human health (WHO, 2004). HCB has long half-life in air, water and sediment (Barber et al., 2005) and is therefore extremely persistent in the environment. HCB was also quantified with high frequency of occurrence (70%) in sediment samples (Škrbić et al., 2018). Levels of HCB in fresh water in Europe and North America are generally below 1 ng/L, although higher values have been reported in aquatic systems that receive industrial discharges and surface runoff (WHO, 2004). In surface water samples from Serbia the levels of HCB (0.0004–0.0010 µg/L) were all lower than 1 ng/L. Metolachlor was found in concentration less than 0.021 µg/L, while in the study undertaken in Hungary by Székács et al. (2015), where monitoring pesticide residues in surface and ground water was investigated in the period from 1990 to 2015, metolachlor was quantified in the range from 1 ng/L to 56,000 ng/L (with 19% of frequency of occurrence). All the other quantified pesticides (butylate, 1,4-dichlorobenzene, 2-phenylphenol (OPP)) showed frequency of occurrence less than 10% (Table S5). Only low frequency of occurrence and concentrations of analysed pesticides were detected due to the facts that sampling was carried out in September which is not the main season for pesticide application (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015) and that agricultural runoff starts with the rainy season which is usually at the beginning of October.

**Table 2**  
Result of PCA for targeted compounds in surface water samples.

| Variable                  | PC1          | PC2          | PC3                      |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------------------|
| Disinfectant              | 0.292        | -0.624       | 0.528                    |
| Fragrance                 | 0.640        | 0.535        | 0.410                    |
| Pesticide                 | -0.122       | -0.152       | <i>0.758<sup>a</sup></i> |
| Leaching from tire rubber | 0.241        | <i>0.748</i> | 0.197                    |
| PPCP                      | <i>0.778</i> | 0.203        | 0.097                    |
| Phytosterol               | <i>0.955</i> | -0.033       | -0.184                   |
| Cholesterol               | <i>0.911</i> | 0.050        | -0.148                   |
| Plasticizer               | 0.292        | -0.820       | 0.117                    |
| Zoosterol                 | <i>0.846</i> | -0.075       | -0.011                   |
| PAHs                      | <i>0.816</i> | 0.241        | 0.161                    |
| Fatty acid methyl esters  | -0.0091      | <i>0.858</i> | -0.156                   |
| Industry chemicals        | -0.007       | 0.275        | 0.756                    |
| Eigenvalues               | 5.7          | 2.5          | 1.2                      |
| %Variance explained       | 47           | 21           | 10                       |
| %Cumulative variance      | 47           | 68           | 78                       |

<sup>a</sup> Values higher than 0.700 are marked italicize and they represent how good the correlation is between the components and the original variables.

### 3.7. Source identification

Principle component analysis (PCA) was used for characterization of micro-pollutants pollution and source identification following the procedure reported by Škrbić et al. (2018). PCA showed three principal components (PC) with eigenvalues higher than 1.0 (Table 2), which explains 78% of the total variance of the data. The scaled micro-pollutants loadings and sampling locations scores on the -1.0 to 1.0 interval were given in Fig. 7. Sterols (phytosterols, zoosterols, and cholesterol), PPCP, and PAHs were positively correlated with PC1 explaining 47% of total variance (Table 2, Fig. 7). According to the obtained correlations between the above mentioned chemical groups, it could be concluded that they have similar pollution sources, probably from industrial and municipal wastewater. The biplot also gives insight into the locations at which simultaneous presence of different classes of micro-pollutants was observed in extreme values (highest or lowest concentrations). As it can be seen from Fig. 7, sterols, PPCP, and PAHs

had an influence on pollution at the sampling locations RW2, and partially on the sampling location RW3. Both sampling locations belong to the Danube-Tisza-Danube canal system. Opposite to the sampling locations RW2 and RW3, at the sampling location RW7 and RW11 the concentrations of sterols, industry chemicals, PAHs, and PPCP showed low level of pollution. The second principle component accounting 21% of total variance is highly loaded with the compounds that leach from tire rubber, plasticizers and fatty acid methyl esters. Sampling location RW18 is grouped with the mentioned chemical groups (Fig. 7). Similar to interpretation of the biplot along the PC1 (presence of the extreme values), at the sampling location RW18 compounds that leach from tire rubber and plasticizers were not quantified, while FAME were quantified in concentrations close to method detection limits. Disinfectants were negatively correlated with the previously discussed chemical groups (compounds that leach from tire rubber, plasticizer, and fatty acid methyl esters) and with sampling location RW18, which demonstrates elevated pollution level of disinfectants at the sampling location RW18. All the other sampling locations cannot be interpreted by using the biplot given in Fig. 7 as their correlations were lower than 0.7. Principle component 3, accounting 10% of the total variance, only shows higher loadings for pesticides and industry chemicals, which could be connected with agricultural runoff and industrial wastewater.

### 3.8. Risk assessment

The results of the RQ estimation for fish, as the representative environment living organism used in many studies for ecological risk estimation (Cho et al., 2014, Chen et al. 2015), are given in the Table S7 excluding those micro-pollutants not quantified in this study and micro-pollutants which were quantified but for which there is no fish chronic value (ChV) in the PBT Profiler database (Table S7, Supplementary material, Text S4). In the estimation of RQ, 87 micro-pollutants are taken into consideration out of 127 quantified. The results indicate that the cumulative effects of micro-pollutants may pose significant potential risk for fish and therefore to the environment at the investigated locations. At all sampling locations except RW5, LW12, RW14, and RW16–18, ecological HI, representing the sum of the individual

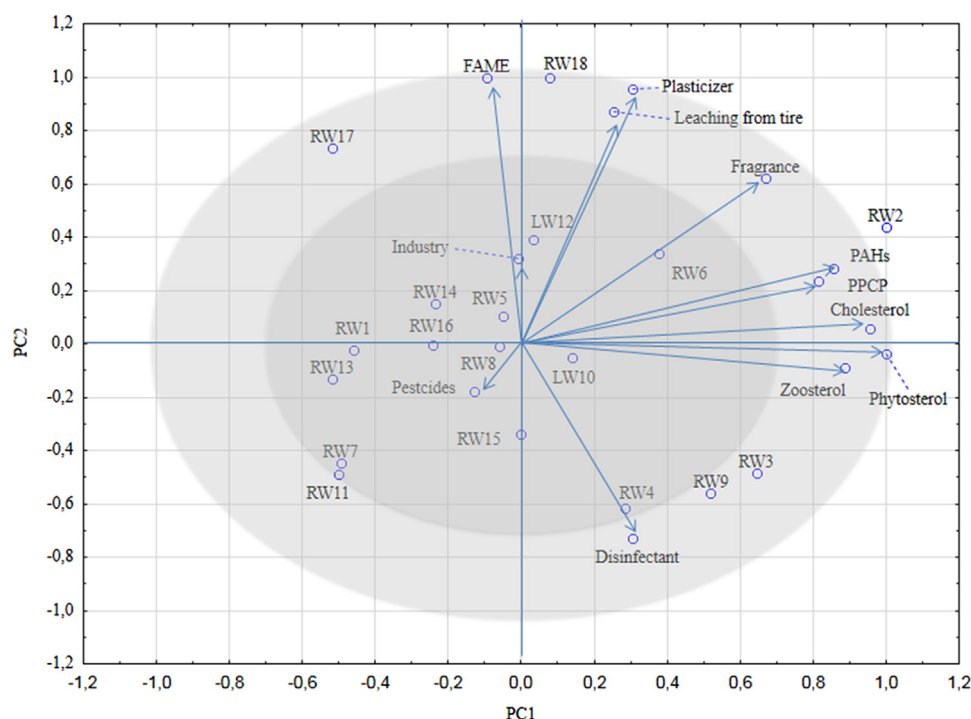


Fig. 7. PCA biplot showing the micro-pollutants contents in surface water samples.

estimated RQ for each SVOC quantified at given location, was higher than one thus indicating unacceptable risk values. The ecological HI estimated at 18 sampling locations was in the range from 1.2 E-1 (RW17) to 2.1 E03 (RW9) with average and median values of 1.2 E02 and 2.2 E00, respectively. At 72% of the locations the ecological HI was higher than one. The highest ecological HI was estimated at the sampling location on the river Begej (2.1 E03). When specific micro-pollutant or group of chemicals are taken into consideration, n-alkanes account for more than 99% of the total contribution to the ecological HI at a given location. At all other sampling locations (RW1, RW3–4, RW8–9, LW10, and RW18), n-alkanes have manifested environmental risk higher than the targeted value only throughout n-C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>. Methyl palmitate showed elevated RQ at seven sampling sites (RW1, RW3–4, RW6, RW9, RW11, and RW15), while caffeine had the RQ higher than the targeted value at only one sampling location (RW3). Risk quotient of hexachlorobenzene was far below targeted value despite its widespread presence (frequency of occurrence was 100%). It is important to mention that when the contribution of n-alkanes on ecological HI estimation was excluded, the percentage of locations where the ecological HI values were higher than one remained unchanged.

The results obtained for human health risk assessment using the USEPA protocol, for non-carcinogenic (HI) and total carcinogenic (CR) effects, are presented in Table S4 of the Supplementary material. Hazard index values for non-cancer risk of SVOCs was estimated only for compounds for which non-cancer risk estimation data exists (USEPA, 2004, 2011, 2017) (Table S4) throughout two pathways (dermal and ingestion) and they were in the range from 10<sup>-6</sup> to 10<sup>-2</sup>, which was lower than one (HI < 1), indicating no non-cancer risk posed by targeted SVOCs for inhabitants living in the northern Serbian Province. Regarding to cancer risk estimation of SVOCs, at all sampling locations total lifetime cancer risk (TLCR), sustained through dermal and ingestion exposure routes, was in the range from 10<sup>-8</sup> to 10<sup>-7</sup> being in the acceptable range. In addition, the HQ, HI and CR through dermal contact and ingestion of individual compound at each sampling site are provided in Table S4 of the Supplementary material. All the above suggests that the river water system of the northern Serbian Province does not pose human health concerns.

#### 4. Conclusion

The total of 127 SVOCs, including 12 sterols, 21 PAHs, 9 industrial chemicals, 9 pesticides, 6 PPCP, etc., were quantified in surface water samples in The Danube and its tributaries, irrigation canals and lakes in the northern Serbian Province. The concentrations found in The Danube and its tributaries were low for persistent organic compounds, pharmaceuticals, personal care products, when compared to other rivers in developing countries. Sterols showed elevated concentrations primarily caused by the discharge of untreated wastewater. Canals and rivers with low dilution capacity are influenced more by contamination. Persistent organic compounds (OCPs, PCBs, and PAHs) were detected with low frequency of occurrence in concentrations in the range or lower than in other rivers worldwide. As a consequence of discharging untreated wastewater into river water systems, some easily biodegradable compounds during wastewater treatment, such as caffeine, showed elevated concentrations in comparison to the previously determined concentrations in The Danube and its tributaries. Generally, an increase in concentrations of pharmaceuticals quantified was observed in comparison to the previously published data for the same chemical compounds in the investigated river waters undertaken no longer than a few years ago. Although a huge number of pesticides was analysed, only nine pesticides were quantified with low frequency of occurrence except HCB and metolachlor. However, their concentrations did not show some extreme values. Multivariate statistical analysis revealed locations where simultaneous presence of different chemical groups was observed in extreme values, demonstrating the applications of this technique in interpretation of a huge data set. The results

obtained for ecological risk demonstrated significant risk for living organisms at some sampling locations posed by cumulative effect of quantified micro-pollutants. The estimated human health risk (non-carcinogenic and carcinogenic risk) revealed little or no negative effects of SVOCs through two main pathways (dermal contact and ingestion of water) during recreational activities. Nevertheless, continuous monitoring of SVOC as well as polar compound levels in surface water bodies is imperative to prevent future human health risks.

#### Acknowledgments

Biljana Škrbić would like to thank the Japanese Society for the Promotion of Science Fellow Program 2014 no. S-14034 for granting her fellowship to the University of Kitakyushu, Kitakyushu, Japan. The parts of this investigation were obtained within the project no. 172050 supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

#### Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.034>.

#### References

- Barber, J.L., Sweetman, A.J., Wijk, D., Jones, K.C., 2005. Hexachlorobenzene in the global environment: emissions, levels, distribution, trends and processes. *Sci. Total Environ.* 349, 1–44.
- Čelić, M., Insa, S., Škrbić, B., Petrović, M., 2017. Development of a sensitive and robust online dual column liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for the analysis of natural and synthetic estrogens and their conjugates in river water and wastewater. *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 5427–5440.
- Chen, X., Luo, Q., Wang, D., Gao, J., Wei, Z., Wang, Z., Zhou, H., Mazumder, A., 2015. Simultaneous assessments of occurrence, ecological, human health, and organoleptic hazards for 77 VOCs in typical drinking water sources from 5 major river basins, China. *Environ. Pollut.* 206, 64–72.
- CHMP, 2006. Committee for Medicinal Products for Human Use, 2006 Committee for Medicinal Products for Human Use (CHMP), 2006. European Medicines Agency Pre-Authorisation Evaluation of Medicines for Human Use (Doc. Ref. EMEA/CHMP/SWP/4447/00) Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use. p. 12.
- Cho, E., Khim, J., Chung, S., Seo, D., Son, Y., 2014. Occurrence of micropollutants in four major rivers in Korea. *Sci. Total Environ.* 491–492, 138–147.
- Cruceru, I., Iancu, V., Petre, J., Badea, I.A., Vladescu, L., 2012. HPLC-FLD determination of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol in surface water samples. *Environ. Monit. Assess.* 184, 2783–2795.
- Duodu, G.O., Ogogo, K.N., Mummullage, S., Hardenc, F., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2017. Source apportionment and risk assessment of PAHs in Brisbane River sediment, Australia. *Ecol. Indic.* 73, 784–799.
- Duong, H.T., Kadokami, K., Chau, H.T.C., Nguyen, T.Q., Nguyen, T.T., Kong, L., 2015. Groundwater screening for 940 organic micro-pollutants in Hanoi and Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 19835–19847.
- EC, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* 317 (2000), 1–72.
- EC, 2008. Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. *Off. J. Eur. Union* 348 (2008), 84–97.
- EU, 2013. Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. *Off. J. Eur. Union* 226 (2013), 1–17.
- EU, 2015. Decision 495/2015/EU of 20 March 2015 establishing a watch list of substances for Union-wide monitoring in the field of water policy pursuant to Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council. *Off. J. Eur. Union* 78 (2015), 40–42.
- Furtula, V., Liu, J., Chambers, P., Osachoff, H., Kennedy, C., Harkness, J., 2012. Sewage treatment plants efficiencies in removal of sterols and sterol ratios as indicators of fecal contamination sources. *Water Air Soil Pollut.* 223, 1017–1031.
- Ginebreda, A., Muñoz, I., de Alda, M.L., Brix, R., López-Doval, J., Barceló, D., 2010. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environ. Int.* 36, 153–162.
- Grimalt, J.O., Fernández, P., Bayona, J.M., Albaigés, J., 1990. Assessment of fecal sterols and ketones as indicators of urban sewage inputs to coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 24, 357–363.
- JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015. A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality.

- ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria.
- Jinya, D., Iwamura, T., Kadokami, K., Kusuda, T., 2011. Development of a comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in water samples by a combination of solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry database system. *J. Environ. Chem.* 21, 35–48.
- Kadokami, K., Sato, K., Hanada, Y., Shinohara, R., Koga, M., Shiraishi, H., 1995. Simultaneous determination of 266 chemicals in water at ppt levels by GC-Ion Trap MS. *Anal. Sci.* 11, 375–384.
- Kadokami, K., Tanada, K., Taneda, K., Nakagawa, K., 2005. Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J. Chromatogr. A* 1089, 219–226.
- Kalloul, S., Hamid, W., Maanan, M., Robin, M., Sayouty, E.H., Zourarah, B., 2012. Source contributions to heavy metal fluxes into the Loukous Estuary (Moroccan Atlantic Coast). *J. Coast. Res.* 28, 174–183.
- Kong, L., Kadokami, K., Wang, S., Duong, H.T., Chau, H.T.C., 2015. Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China. *Chemosphere* 122, 125–130.
- Krčmar, D., Dubovina, M., Grba, N., Pešić, V., Watson, M., Tričković, J., Dalmacija, B., 2017. Distribution of organic and inorganic substances in the sediments of the “Great Bačka Canal”, a European environmental hotspot. *Sci. Total Environ.* 601–602, 833–844.
- Liu, L., Liu, R., Yu, W., Xu, F., Men, C., Wang, Q., Shen, Z., 2016. Risk assessment and uncertainty analysis of PAHs in the sediments of the Yangtze River Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* 112, 380–388.
- Liu, X., Shi, J., Bo, T., Zhang, H., Wu, W., Chen, Q., Zhan, X., 2014. Occurrence of phthalic acid esters in source waters: a nationwide survey in China during the period of 2009–2012. *Environ. Pollut.* 184, 262–270.
- Maanan, M., Robin, M., 2010. *Geomatic Solution for Coastal Environments*. Nova Science Publishers Inc., pp. 371.
- Maanan, M., Saddik, M., Maanan, M., Chaibi, M., Assobhei, O., Zourarah, B., 2015. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. *Ecol. Indic.* 48, 616–626.
- Malik, A., Verma, P., Singh, A.K., Singh, K.P., 2011. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and bed sediments of the Gomti River, India. *Environ. Monit. Assess.* 172, 529–545.
- Montuori, P., Aurino, S., Garzonio, F., Sarnacchiaro, P., Nardone, A., Triassi, M., 2016. Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci. Total Environ.* 566–567, 1254–1267.
- Murray, K.E., Thomas, S.M., Bodour, A.A., 2010. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environ. Pollut.* 158, 3462–3471.
- Nagy, A.S., Szabó, J., Vass, I., 2014. Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 49 (10), 1134–1141.
- Petrović, M., Škrbić, B., Živančević, J., Ferrando-Climent, L., Barcelo, D., 2014. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia. *Sci. Total Environ.* 468–469, 415–428.
- Quémenéur, M., Marty, Y., 1994. Fatty-acids and sterols in domestic wastewaters. *Water Res.* 28, 1217–1226.
- Sakan, S., Ostojić, B., Đorđević, D., 2017. Persistent organic pollutants (POPs) in sediments from river and artificial lakes in Serbia. *J. Geochem. Explor.* 180, 91–100.
- Schröder, P., Helmreich, B., Škrbić, B., Carballa, M., Papa, M., Pastore, C., Emre, Z., Oehmen, A., Langenhoff, A., Molinos, M., Dvarioniene, J., Huber, C., Tsagarakis, K.P., Martínez-Lopez, E., Meric Pagano, S., Vogelsang, C., Mascolo, G., 2016. Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 12835–12866.
- Siemers, A.K., Mänz, J.S., Palm, W.U., Ruck, W.K., 2015. Development and application of a simultaneous SPE-method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), alkylated PAHs, heterocyclic PAHs (NSO-HET) and phenols in aqueous samples from German rivers and the North Sea. *Chemosphere* 122, 105–114.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2010. Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. *Chemosphere* 80, 1360–1369.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2007. Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. *Chemosphere* 68, 2144–2152.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., Cvejanov, J., 2005a. Principal component analysis of trace elements in Serbian wheat. *J. Agr. Food Chem.* 53, 2171–2175.
- Škrbić, B., Marinković, V., Antić, I., Petrović-Gegić, A., 2017a. Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 181, 101–110.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., Tadić, Đ., Cvejanov, J., 2017b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Novi Sad, Serbia: occurrence and cancer risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 16148–16159.
- Škrbić, B., Kadokami, K., Antić, I., Jovanović, G., 2018. Micro-pollutants in sediment samples in the middle Danube region, Serbia: occurrence and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 260–273.
- Sousa, J.C.G., Ribeiro, A.R., Barbosa, M.O., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2018. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *J. Hazard. Mater.* 344, 146–162.
- Székács, A., Mörzl, M., Darvas, B., 2015. Monitoring pesticide residues in surface and ground water in Hungary: surveys in 1990–2015. *J. Chem.* 2015, 1–15.
- Tang, J., An, T., Xiong, J., Li, G., 2017. The evolution of pollution profile and health risk assessment for three groups SVOCs pollutants along with Beiji River, China. *Environ. Geochem. Health* 39, 1487–1499.
- Tongo, I., Ezemonye, L., Akpeh, K., 2017. Distribution, characterization, and human health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Ovia River, Southern Nigeria. *Environ. Monit. Assess.* 189, 247.
- Tsui, M.M., Leung, H.W., Wai, T.C., Yamashita, N., Taniyasu, S., Liu, W., Lam, P.K., Murphy, M.B., 2014. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of multiple classes of UV filters in surface waters from different countries. *Water Res.* 67, 55–65.
- USEPA, 2000. *Guidance for Assessing Chemical Contaminant, Data for Use in Fish Advisories, Vol. 1 Fish Sampling and Analysis (3rd ed.)*. EPA Office of Water, Washington, DC.
- USEPA, 2004. *Risk Assessment Guidance for Superfund Volume I: Human Health Evaluation Manual. (Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment)*. <[http://rais.ornl.gov/documents/RAGS\\_E\\_EPA540R99005.pdf](http://rais.ornl.gov/documents/RAGS_E_EPA540R99005.pdf)>.
- USEPA, 2011. *U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Exposure Factors Handbook: 2011 Edition*. National Center for Environmental Assessment, Washington, DC; EPA/600/R-09/052F. Available from the National Technical Information Service, Springfield, VA, and online at <<http://www.epa.gov/ncea/efh>>.
- USEPA, 2017. *Regional Screening Level (RSL) Summary Table (TR = 1E-06, HQ = 1) (June 2017)*. <<https://semspub.epa.gov/work/03/2245073.pdf>>.
- Von der Ohe, P.C., Dulio, V., Slobodnik, J., Deckere, E.D., Kühne, R., Ebert, R.U., Ginebreda, A., Cooman, W.D., Schüürmann, G., Brack, W., 2011. A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic micro-contaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.* 409, 2064–2077.
- WHO, 2004. *Hexachlorobenzene in Drinking-Water, Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality*, Available at (27 November 2017). <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/hexachlorobenzene.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/hexachlorobenzene.pdf)>.
- Wu, Y., Wang, X., Li, Y., Ya, M., Luo, H., Hong, H., 2015. Polybrominated diphenyl ethers, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from the JiuLong River estuary, China: levels, distributions, influencing factors, and risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 8933–8945.
- Yu, B., Xie, X., Ma, L.Q., Kan, H., Zhou, Q., 2014. Source, distribution, and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust from Tianjin, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 2817–2825.
- Yu, W., Liu, R., Xu, F., Shen, Z., 2015. Environmental risk assessments and spatial variations of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Yangtze River Estuary, China. *Mar. Pollut. Bull.* 100, 507–515.
- Zhao, X., Ding, J., You, H., 2014. Spatial distribution and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediment from Songhua River, China. *Environ. Geochem. Health* 36, 131–143.

# Micro-pollutants in sediment samples in the middle Danube region, Serbia: occurrence and risk assessment

Biljana D. Škrbić<sup>1</sup> · Kiwao Kadokami<sup>2</sup> · Igor Antić<sup>1</sup> · Grigorije Jovanović<sup>3</sup>

Received: 12 June 2017 / Accepted: 3 October 2017 / Published online: 14 October 2017  
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

**Abstract** This is the first comprehensive study on the occurrence of 940 semi-volatile organic compounds including sterols, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), pesticides, plasticizers, and other emerging compounds in 10 river and canal sediments collected in northern Serbia. For quantification of investigated compounds GC-MS-MS (selected reaction monitoring) and GC-MS (using both selected ion monitoring and total ion monitoring) methods were used. The number of detected compounds was in the range of 85–117, while the sum of the concentrations varied from 959 µg/kg dry-wt to 84,445 µg/kg dry-wt. Sterols were quantified with high frequency in nearly 100% of investigated samples suggesting that the studied rivers and canals have been contaminated by sewage. Regarding persistent organic compounds, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, and *o,p'*-DDT were the dominant members of organochlorine pesticides (OCPs). The concentration range of 11 quantified pesticides of 452 analyzed was from 0.564 to 61.6 µg/kg dry-wt, while the concentration range of 47

quantified PCBs of 90 analyzed was from 0.928 to 32.1 µg/kg dry-wt. OCPs (DDE, DDD, and  $\gamma$ -HCH) and several PAHs (fluoranthene, pyrene, phenanthrene, chrysene, benzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene) exceeded the maximum values of the sediment quality guidelines. Contents of domestic compounds comprise a large proportion of the total contaminant concentration. Overall, the study reveals that river sediments in Vojvodina Province were moderately polluted mainly by domestic wastewater. The toxic equivalent quantity (TEQ) relative to benzo(a)pyrene and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin for seven carcinogenic PAHs and six quantified dioxin-like PCBs ranged from 3.59 to 103 µg TEQ/kg and from  $0.001 \times 10^{-3}$  to  $2.10 \times 10^{-3}$  µg TEQ/kg, respectively, and were in the range or lower than the literature published data.

**Keywords** Persistent compounds · Emerging compounds · Sterols · GC-MS · River sediment

Responsible editor: Hongwen Sun

**Electronic supplementary material** The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11356-017-0406-3>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Biljana D. Škrbić  
biljana@tf.uns.ac.rs

<sup>1</sup> Faculty of Technology, Laboratory for Chemical Contaminants and Sustainable Development, University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad 21000, Serbia

<sup>2</sup> Institute of Environmental Engineering, University of Kitakyushu, 1-1 Hibikino, Wakamatsu, Kitakyushu, Fukuoka 808-0135, Japan

<sup>3</sup> Faculty of Medicine, University of Novi Sad, Hajduk Veljkova 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia

## Introduction

Agricultural, industrial, and domestic activities use more than one third of the Earth's accessible renewable freshwater. Throughout these activities, water contamination certainly happens with numerous anthropogenic and natural occurring compounds (Schwarzenbach et al. 2009), which can be ascribed as micro-pollutants. Some of these micro-pollutants can be regarded as emerging pollutants (e.g., perfluorinated compounds, pharmaceuticals, personal care products); some of them are hydrophobic and degrade very slowly due to their persistent nature (e.g., organochlorine pesticides (OCPs), polychlorinated biphenyls (PCBs)), while some are polar and infiltrate into ground and drinking water (Loos et al. 2009; Pérez et al. 2014; Kong et al. 2016). The presence of

these compounds at low concentrations may raise considerable toxicological concern, adversely affecting surface, ground, and drinking water and sediment quality (Qi et al. 2011). River sediments provide foodstuff for living organisms and at the same time serve as medium for accumulation of a wide range of environmental contaminants especially hydrophobic organic substances such as persistent organic compounds (Antonijević et al. 2014; Kukučka et al. 2015). Many natural and anthropogenic processes such as high flow periods, floods, remediation of river bed, and urban redevelopment lead to secondary contamination of downstream (Salo et al. 2008; Qi et al. 2011; Kukučka et al. 2015).

The Danube River is the second-largest river in Europe (2857 km long) that flows through 10 countries and receives a vast volume of untreated wastewater from domestic sources, industrial activities, and agricultural activities. Together with its tributaries, the Danube River provides a necessary resource for water supply, sustaining biodiversity, agriculture, industry, fishing, recreation, tourism, power generation, and navigation (Natchkov and Case Study IX, 1997). In the scientific literature, there is little information available on the occurrence of semi-volatile organic contaminants in sediment of the Danube River and its tributaries. JDS1, Summary of the Final Report Joint Danube Survey (2002), Micić and Hofmann (2009), JDS2, Joint Danube Survey 2 (2008), JDS3, Joint Danube Survey 3, (2015), Matić-Bujagić et al. (2016), and Kukučka et al. (2015). Matić-Bujagić et al. (2016) investigated source pollution of the sediments of the Danube River and its tributaries using sterol ratios. Kukučka et al. (2015) analyzed chlorinated and brominated persistent organic pollutants in sediment samples collected on a monthly basis during a period of 1 year in the upper catchment of the Danube River. The Joint Danube Survey 2 (JDS2) study conducted in autumn 2007 investigated more than 280 individual parameters in water, sediment, and mussel samples collected from 124 sites covering the total length of the Danube River and important tributaries from Germany until the Black Sea (JDS2, Joint Danube Survey 2, 2008). The Joint Danube Survey 3 (JDS3) study was the world's biggest river research expedition of its kind in 2013, which investigated 800 individual parameters in the Danube River basin (most of them not covered in the ongoing monitoring practice) (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015).

Besides these findings, monitoring data on river sediment status in Serbia are still scarce and limited in the terms of sampling sites and number of compounds. Additionally, most of those studies have focused on a small number of targeted substances or a group of substances (such as OCPs). It is therefore difficult to obtain a complete picture of chemical pollution of the Danube River and its tributaries. Widespread screening of hundreds of organic micro-pollutants in environmental matrices is technically and financially challenging. For example, during the JDS3 study, 36 cooperating laboratories

from the European Union participated in the survey during which 800 individual parameters were measured and 100 semi-volatile organic compounds (SVOCs) were targeted.

In order to overcome this gap, an automated screening gas chromatographic–mass spectrometric (GC-MS) method was developed by Kadokami et al. (2005) capable to operate in both selected ion monitoring (SIM) and total ion monitoring (TIM) mode and, in conjunction with a mass spectral database, is able to identify and quantify nearly 1000 SVOCs. Thus, GC-MS together with gas chromatography–triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS-MS) (selected reaction monitoring, SRM) was employed in this study, enabling for the first time the screening of 940 SVOCs in sediment samples of the middle Danube region covering the Serbian part of the Danube River.

Therefore, the aims of this study were (1) to obtain concentrations of a wide variety of substances using the GC-MS database method and GC-MS-MS, (2) to recognize the contribution ratios made by human activities, and (3) to identify characteristic substances and their sources (domestic, business, industrial, and agricultural activities). Additionally, the risk assessment of persistent organic compounds was evaluated through a comparison with sediment quality guidelines for assessing adverse biological effects associated with exposure to contaminated sediments.

## Materials and methods

### Reagents and materials

All solvents, n-hexane, acetone, and dichloromethane, were of pesticide residue analysis grade supplied by J.T. Baker (Deventer, the Netherlands). Sodium chloride and sodium sulfate were of pesticide residue analysis grade supplied by Fluka (St. Louis, USA). Before the analysis, anhydrous sodium sulfate and sodium chloride were heated at 700 °C for 6 h and stored in a desiccator prior to use. Copper granular (reduced copper, granular, super grade) was obtained from Acros Organics (Geel, Belgium). Internal standards (IS) and surrogate standards (SS) were purchased from Kanto Chemical Co., Wako Pure Chemical Industries (Osaka, Japan), Wellington Laboratories (Ontario, Canada), Sigma-Aldrich Japan K.K. (Tokyo, Japan), and Hayashi Pure Chemical Ind. (Osaka, Japan). IS and SS working solutions were prepared in a concentration of 10 µg/mL using acetone or hexane. Before using, water was purified with a Millipore Milli-Q Advantage (Millipore, Molsheim, France). Silica–gel cartridges were purchased from Waters Corporation (Sep-Pak VAC 2 g/12 mL; Waters Associates, Milford, MA, USA). Activated carbon columns were obtained from SUPELCO (ENVI-Carb; SUPELCO, Bellefonte, PA, USA). Diatomaceous earth and

cellulose filters were purchased from Thermo Fisher Scientific (Sunnyvale, California, USA).

### Sample collection

The Serbian part of the Danube is 588 km long, and the second largest one (20.6% of total length). It begins at the border with Hungary (km 1433 of the Danube flow) and ends at the mouth of the Timok River, at the border with Bulgaria (km 845 of the Danube flow). It defines Serbia's border with Croatia over a length of 138 km and Serbia's border with Romania over a length of 230 km (Babić-Mladenović et al. 2013). This study is focused on the 200-km-long middle Danube segment, i.e., of the Pannonian Danube, within the Vojvodina Province, the northern Serbian Province. The Tisza River is the largest one in the Danube River basin (157,200 km<sup>2</sup>), and it is the longest tributary (966 km) of the Danube River. The Begej River rises in the Carpathian region in Romania and flows through Banat as the left tributary of the River Tisza. The river is 254 km long, 76 km of which is in Serbia. The Great Bačka Canal is a part of the Danube–Tisza–Danube (DTD) canal system for irrigation in Vojvodina Province. It runs from Bezdán (on the Danube River) to Bečej (on the Tisza River). The canal is 118 km long. The Krivaja River (109 km) is a river in northern Serbia which flows fully within the borders of the Serbian province of Vojvodina.

In this study, 10 sampling sites were chosen, including points at the Danube, Tisza, Begej, and Krivaja rivers, and the Danube–Tisza–Danube canal (Fig. 1). These locations were selected to represent the different water systems in Vojvodina Province. Descriptions of the locations and water system types are given in Table 1. Sediment samples (coded from S1 to S10, Table 1, Fig. 1) were taken to the depth of 10 cm at the shallow water from the surface layer of sediment in September 2014. Three grab samples were collected from each sampling site in order to obtain composite samples. Sampling was provided by the Vode Vojvodine d.o.o. responsible for the water system in the Vojvodina Province, the northern part of Serbia. The samples were transferred into stainless steel bottles previously washed successively with detergent, purified water, acetone, and hexane in a laboratory. The bottles containing sediment samples were kept in an ice box and were transported to the lab. Sediment samples were stored in the dark at a temperature of 4 °C and extracted within 2 weeks after sampling. Determination of moisture contents was carried out by measuring the weight loss in 10 g sub-sediment samples after oven-drying at 105 °C for 2 h (Pan et al. 2014).

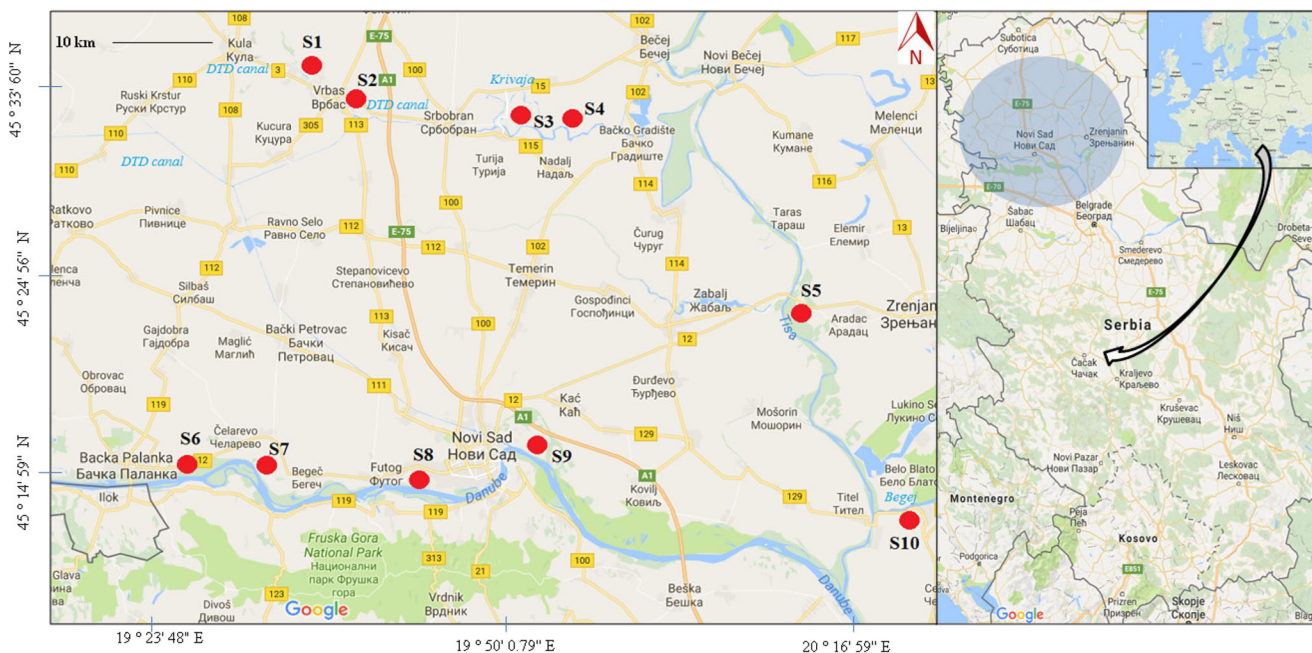
### Sample preparation and chemical analysis

The analytical processes for determination of the 940 SVOCs (Table S1) in sediment samples were performed according to Kadokami et al. (2012). A detailed description of sample preparation, quality control, and analysis is provided in Sections S1–S3 of the Supplementary Material; only a brief summary is provided here. All samples were extracted in stainless-steel extraction cells (33 mL) using an accelerated solvent extractor (ASE 350, Dionex 350, Thermo Fisher Scientific, USA). After extraction, the extracts were loaded to silica–gel cartridges and separated into three fractions. The first fraction was eluted with 15 mL of hexane, the second with 15 mL of 5% acetone–hexane solution, while the third fraction was eluted with 15 mL of 30% acetone–hexane solution. In order to remove sulfur and colored substances, fraction 1 was treated with copper powder while fraction 3 was loaded on activated carbon columns.

The targeted 940 analytes were measured using GC–MS–SIM/TIM (QP2010 Plus, Shimadzu, Kyoto, Japan). SIM was applied to PCBs, OCPs, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and sterols. Additionally, 81 compounds including OCPs and PCBs were measured using GC–MS–MS–SRM (TSQ Quantum XLS, Thermo Fisher Scientific, Yokohama, Japan). Before the analysis, internal standards (Table S1) were added in each analyzed sample (at each fraction). GM–MS–SIM/TIM and GC–MS–MS–SRM settings are presented in Tables S2 and S3. The GC–MS identification/quantification system (Kadokami et al. 2005) was used for identification and quantification of the 940 SVOCs throughout the analysis of total ion current chromatograms obtained by a GC–MS–TIM (Table S1). Micro-pollutants analyzed in SIM and SRM mode are presented in Tables S4 and S5, respectively. For substances which were quantified by multiple methods (GC–MS (TIM/SIM) and/or GC–MS–MS (SRM)), results obtained by GC–MS–MS (SRM) were preferentially used followed by the results of GC–MS (SIM) and GC–MS (TIM).

The data on the analytical quality control could be found in Pan et al. (2014). The method detection limits (MDLs) (Table S1) were  $\leq 2$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt for 84% of the chemicals in the database, while the MDLs of the substances measured by SIM or SRM were  $\leq 0.2$  and  $\leq 0.02$   $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt, respectively.

Quality controls were performed by blank analysis, as well as reproducibility and repeatability tests. Despite precautions to avoid contamination, 17 chemicals were still detected at concentrations higher than instrumental quantification limits in field blank samples during the analysis (Table S6). The concentration detected in the samples within two times of the value observed in the field blank was reported to be not detected; otherwise, a blank value was subtracted from the detected concentration. The surrogate standards with the similar physico-chemical properties as investigated compounds



**Fig. 1** Locations of sediment sampling (description in Table 1)

(Table S7) were spiked to all samples (sediment and blank samples) before extraction, and the average recoveries were

used to check the applicability of the applied method. Obtained recovery values for surrogate standards were in the

**Table 1** Description of the sampling locations and samples collected throughout the Vojvodina Province

| Sample code     | Sampling locations  | Description of samples   |
|-----------------|---|--|
| S1 <sup>a</sup> | Great Bačka Canal <sup>b</sup> before Vrbas town  | Near sewage effluent of the Kula town into the Great Bačka Canal   |
| S2              | Small canal (belonging to the DTD canal system) close to inlet in the Great Bačka Canal, Vrbas town           | Near meat industry and confectionery plants  |
| S3              | Inlet of the Krivaja River <sup>c</sup> into the Great Bačka Canal, between Srbobran town and Bačko Gradište. | Near operating oil wells, wastewater from municipal solid waste landfill, slaughterhouse, and farm meat industry |
| S4              | Great Bačka Canal after inlet of the Krivaja River, between Srbobran town and Bačko Gradište.                 | Near operating oil wells   |
| S5              | Tisza River <sup>d</sup> , between Novi Bečeј town and Titel town   | Downstream wastewater cardboard industry and slaughterhouse  |
| S6              | Danube river, Bačka Palanka town (at 1299 km of the Danube flow)  | Public beach   |
| S7              | Danube river, Čelarevo village (at 1287 km of the Danube flow)  | Downstream from industrial plants in Bačka Palanka town  |
| S8              | Danube river, Futog village (at 1269 km of the Danube flow)   | Place at river bank as a station of transfer boat (srb. “skela”)   |
| S9              | Danube river, Novi Sad town (at 1255 km of the Danube flow)   | Downstream the oil refinery  |
| S10             | Begeј River <sup>e</sup> , Titel town   | Downstream from edible oil production plant, slaughterhouse, detergent industry in Zrenjanin town                |

<sup>a</sup> S1 (45° 35' 55" N; 19° 36' 13" E); S2 (45° 35' 7" N; 19° 38' 25" E); S3 (45° 32' 47" N; 19° 50' 57" E); S4 (45° 32' 42" N; 19° 25' 28" E); S5 (45° 23' 42" N; 20° 12' 38" E); S6 (45° 14' 8" N; 19° 25' 28" E); S7 (45° 15' 21" N; 19° 31' 56" E); S8 (45° 14' 3" N; 19° 43' 5" E); S9 (45° 15' 48" N, 19° 53' 1" E); S10 (45° 12' 39" N, 20° 20' 50" E)

<sup>b</sup> Great Bačka Canal—a part of the Danube–Tisza–Danube (DTD) Canal system for irrigation in Vojvodina Province. It runs from Bezdan (on the Danube) to Bečeј (on the Tisza). The canal is 118 km long

<sup>c</sup> The Krivaja is a river in northern Serbia. With the length of 109 km, it is the longest river that flows completely within the borders of the Serbian province of Vojvodina. It empties into the Great Bačka Canal. It is not navigable

<sup>d</sup> Tisza is one of the main rivers of Central Europe (966 km long). It starts in Ukraine and flows through Romania, Hungary, and Serbia, where it empties into the Danube River

<sup>e</sup> Begeј (or Bega) river is a 254-km-long river that starts in Romania (178 km) and flows to Serbia (76 km) before it empties into the Tisza River



range from 60 to 120% for 22 of 38 surrogate standards analyzed. Presented results were not corrected for recovery values.

### Multivariate statistical analysis

For statistical analysis, commercially available software products Microsoft Excel 2007 (Microsoft Office) and DEL 13.2 Statistica (Tulsa, Oklahoma, USA) were used. In the environmental analysis of a wide number of micro-pollutants, multivariate statistical techniques such as cluster analysis (CA) and principal component analysis (PCA) are often used. These techniques are able to simplify and interpret the data in a more clear way. PCA was used to clarify the main emission sources of targeted substances, which had been previously divided into 12 groups based on their chemical similarities (e.g., polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)) or according to their similarities in usage (such as pesticides, intermediate). Half of the detection limit value was substituted for the sample individual component concentration that was below the method detection limit (Škrbić et al. 2005a; Škrbić and Đurišić-Mladenović 2007). On the same data used for PCA, CA was applied (Ward's agglomerative clustering with Euclidean squared distances) in order to classify sampling locations according to their similarities in contamination. Log transformation was performed to all data as presence of outliers and data distribution have a severe effect on those statistical methods and in order to correct the skewness of data typical for environmental contaminants (Cachada et al. 2012; Škrbić et al. 2017).

### Risk assessment

In order to evaluate the level of ecological toxicity on aquatic biota relating the investigated compounds (PAHs, PCBs, OCPs), the obtained results were compared with sediment quality guidelines (SQGs) proposed by the Florida Department of Environmental Protection and some non-regulatory published sediment quality guidelines (Smith et al. 1996; Long and Morgan 1991) summarized in MacDonald et al. (2003). The most used targeted values for the effect characterization are (i) the effects range approach (ERA) including the effects range low (ERL) and the effects range medium (ERM) (Long and Morgan 1991) and (ii) the effects level approach (ELA) including the threshold effect level (TEL) and the probable effect level (PEL) (Smith et al. 1996).

Additionally, toxicity assessment was evaluated for persistent organic compounds (PAHs and PCBs) by calculating the total toxic equivalent quantity ( $\sum \text{TEQ}_{\text{PAH}}$ ,  $\sum \text{TEQ}_{\text{PCB}}$ ) for seven carcinogenic PAHs (benzo(a)anthracene (BaA), chrysene (Chr), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), indeno(1,2,3-cd)pyrene (InP),

dibenzo(a,h)anthracene (DahA)) and 12 dioxin-like PCBs (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, and 189) (as they have the same structure as those of dioxins and furans and pose similar risk for human and animal health) (Škrbić et al. 2005b; Oliva et al. 2015; Montuori et al. 2016a; Montuori et al. 2016b). Additionally, the TEQ was also estimated for 16 US EPA PAHs as priority environmental pollutants. The calculation was done using

$$\sum \text{TEQ}_{\text{PAH/PCB}} = \sum C_i \times \text{TEF}_i$$

where  $C_i$  is concentration of individual PAH or dioxin-like PCB ( $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt), and  $\text{TEF}_i$  is the toxic equivalency factor of PAHs and PCBs relative to benzo(a)pyrene (BaP) and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD), respectively. The  $\text{TEF}_i$  used for TEQ calculation is given in Section S4 of the Supplementary material.

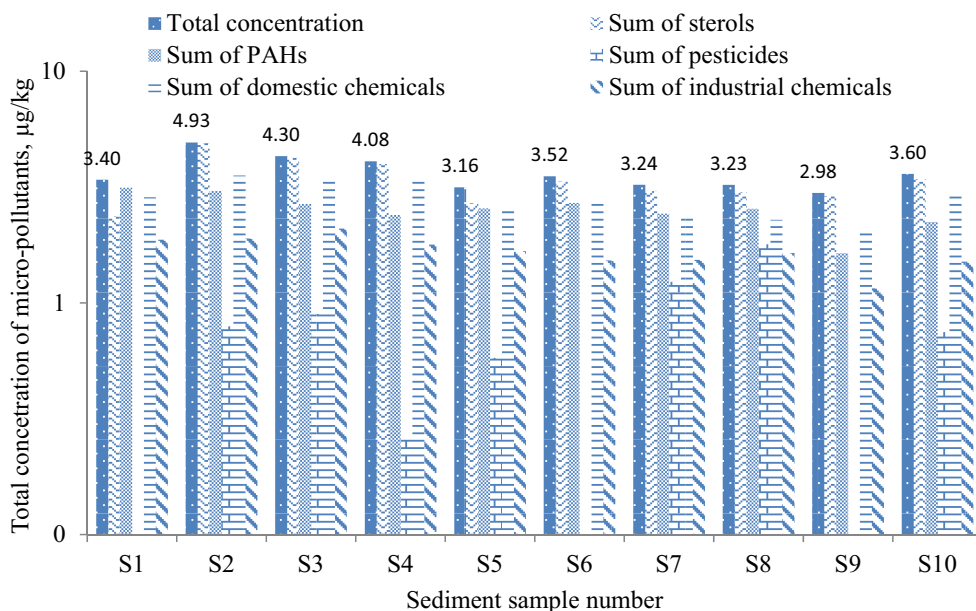
## Results and discussion

### Micro-pollutants in sediment samples

None of the sediment samples tested was free of organic micro-pollutants. Rather, a similar number of compounds were quantified in the sediment samples collected at 10 locations (Fig. S1) ranging from 85 (S9) to 117 (S10) compounds detected, in average 104, representing about 15% targeted compounds (940). The number of chemicals detected only once was 11.

The total contents of all detected micro-pollutants in each of the sediment samples are presented in Fig. 2. Total concentration was calculated without summing the impact of n-alkanes as the main source of n-alkanes was terrestrial plants. The sum of the concentrations varied from 959  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S9) to 84,445  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S2). The highest total content of 84,445  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt was found at sampling location S2 (small canal belonging to the DTD canal system, Vrbas town), followed by sampling location S3 (inlet of the Krivaja River into Great Bačka Canal) 19,854  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt and sampling location S4 (Great Bačka Canal after inlet of the Krivaja River) 12,086  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt. In all other sediment samples, total contents of micro-pollutants ranged from 959  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S9) to 4019  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S10). The total micro-pollutant content at each site decreased towards the inflow of the DDT canal into the Tisza River, from Vrbas town (S2) to the Great Bačka Canal after the inlet of the Krivaja River (S4). An exception was sediment sample S1 taken at the Great Bačka Canal before Vrbas town. Regarding the sediment samples taken from the Danube River, the total contents of micro-pollutants in four sediment samples decreased along the downstream flow, from sample S6 (at 1299 km of the Danube flow), followed by sample S7 (at 1287 km of the Danube flow), sample S8 (at 1269 km

**Fig. 2** The total content of the detected micro-pollutants in sediment samples (logarithmic scale)



of the Danube flow), and sample S9 (at 1255 km of the Danube flow) (Figs. 1 and 2).

A total of 143 compounds were detected in all the samples, including n-alkanes, PAHs, industrial and domestic chemicals, persistent organic compounds, and sterols. The distribution of four classes of chemicals (PAHs, pesticides, domestic chemicals, and industry chemicals) within the total contents determined in each of the sediment sample is given in Fig. 3. Three groups of samples with similar distribution might be observed: the group with the dominant domestic chemicals (sediment samples S2–4 and S9–10), the group with unique distribution of domestic chemicals and PAHs (sediment samples S5–7), and the group of the samples with the dominant PAHs chemicals (S1 and S8).

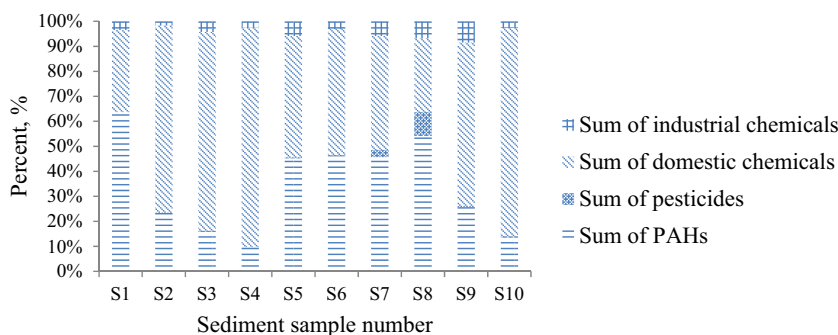
**n-Alkane**

The total concentrations of the n-alkanes  $\sum(nC_9 \text{ to } nC_{33})$  ranged from 3858  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt (S4) to 23,882  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt (S2) in the sediments with the mean value of 10,160  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt (Table S8). Among the n-alkanes examined,  $C_{27}$ ,  $C_{29}$ , and  $C_{31}$  were prevalent. Obtained concentrations for the sum

of n-alkanes were lower than those announced for comparable samples from rivers in Vietnam and Dokai Bay, Japan (1056–61,839  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt, average 17,033 and 1208–37,671  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt, average 17,798  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt, respectively) (Kadokami et al. 2013; Duong et al. 2014), and higher than in sediment samples from Tokyo Bay, Japan (1513–9257  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt, average 4980  $\mu\text{g/kg}$  dry-wt) (Pan et al. 2014).

The data used for distinguishing the sources of n-alkanes (biogenic or petrogenic source) are summarized in Table S9. The ratio of the sum of <C21 and the sum of >C21 much lower than 1 indicates n-alkanes produced by higher plants, marine animals, or sedimentary bacteria. The ratio close to 1 indicates algae, plankton, or crude oil origin. Additionally, biogenic samples show a large value (i.e., 50) for the ratio of the sum of all identified n-alkane concentrations and  $C_{16}$ , while oily samples show a small value (i.e., 15). The concentration ratio of odd n-alkanes (the sum of  $C_{27}$  and  $C_{29}$  n-alkanes multiplied by 2;  $(C_{27} + C_{29}) \times 2$ ) and even n-alkanes (the sum of  $C_{26}$ ,  $C_{28}$  multiplied by 2 and  $C_{30}$ ;  $C_{26} + 2 \times C_{28} + C_{30}$ ) between 3 and 6 indicates vascular plants origin of n-alkanes. If the calculated ratio of odd and even n-alkanes is around 1, it indicates petrogenic

**Fig. 3** Distribution of four classes of micro-pollutants in sediment samples



hydrocarbon origin. As the dominant n-alkanes were C27, C29, and C31, the ratio of the sum of <C21 concentration and the sum of >C21 concentration was much lower than 1, while the ratio of the sum of all identified n-alkanes and C16 concentration showed large values, and the ratio of the sum of odd and the sum of even alkane concentration was between 1.4 and 11; it could be concluded that the main source of n-alkanes is terrestrial plants (Table S9).

### Sterols

Ten separate sterols were identified during this study; the sum of sterol concentrations ranged from 231  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S1) to 79,608  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S2) (average 11,431  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt). Among the chemical groups evaluated in the presented study, sterols showed the highest concentration levels (Table S8). Coprostanol, cholesterol, coprostanone, campesterol, stigmasterol, beta-sitosterol, and stigmastanol were detected in every sediment sample in a wide range of concentrations: the relative standard deviations (RSDs) were higher than 100%, even when the outlying sample S2 was excluded from the calculation. Sediment samples taken from the DTD canal (S2, S4) and sediment sample S3 showed elevated concentrations of total sterols; the average levels of total sterol concentrations in the previous ones were about 10 to 150 times higher than those in other sediment samples (S1, S5–S10). Elevated concentrations of total sterols clearly indicated their origin which could be related to the untreated municipal sewage and smaller dilution capacity of the DTD canal and the Krivaja River in comparison to the Danube and Tisza rivers. It is worth mentioning that sampling location S1 had a significantly lower concentration of total sterols than the other sediment samples taken from the DTD canal, especially when comparing with sediment sample S2 sampled in Vrbas town, indicating that Vrbas town and its industry have a huge impact on the contamination. Vrbas town does not have a wastewater treatment plant, and this town is the regional center of meat and confectionery industries. Regarding the Danube River, the decreasing trend of total sterol concentrations was observed from Danube sediment sample S6 followed by S7 and S8 (with similar total sterols concentration) and the sediment sample taken in the vicinity of Novi Sad (S9).

In order to design measures for adequate control and reduction of environmental pollution, information about the origin of fecal contamination is needed (Kong et al. 2015). Therefore, three diagnostic indices were applied in this study (Table S8) in order to estimate the origin of sterols at investigated sites: the coprostanol/(cholesterol + cholestanol) index, the coprostanol/(coprostanol + cholestanol) index, and the epicoprostanol/coprostanol index. These diagnostic ratios are often used as a diagnostic tool for human fecal contamination (Furtula et al. 2012; Matić-Bujagić et al. 2016). The ratio of coprostanol to cholesterol plus cholestanol  $> 0.2$

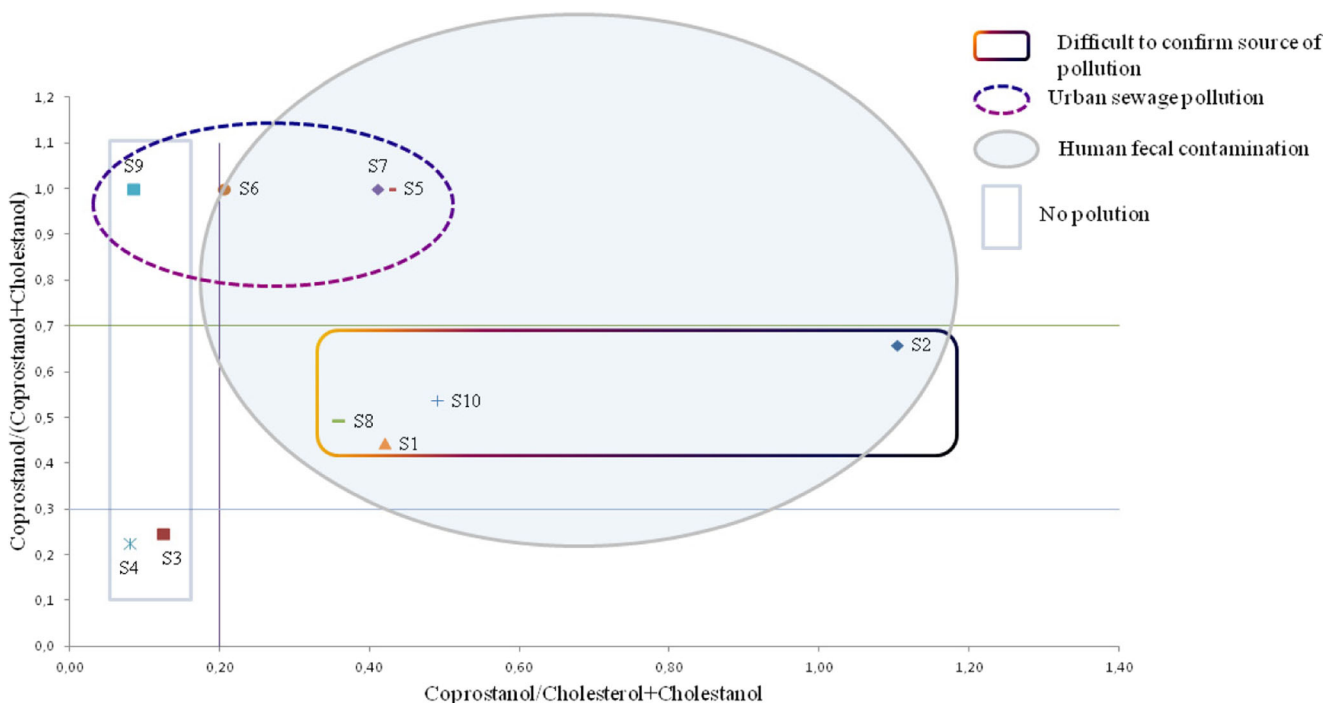
(Fig. 4) indicates human fecal contamination (Furtula et al. 2012). In this study, values  $> 0.2$  were determined at seven sampling sites indicating that the investigated sediments in the studied rivers were moderately contaminated by raw sewage (Quéménéur and Marty, 1994). The coprostanol/(coprostanol + cholestanol) index (Fig. 4) revealed that 4 of 10 sediment samples (S5–S7 and S9) had a value of  $> 0.7$  which is an indication of urban sewage pollution, while four sampling locations (S1, S2, S8, and S10) had index values between 0.3 and 0.7 which indicates difficult-to-confirm source of pollution. All the samples having a value of  $> 0.7$  were taken from the Danube and Tisza rivers.

The ratio between epicoprostanol/coprostanol reveals whether the sewage was treated ( $> 0.8$ ) or not ( $< 0.2$ ) before discharge into the environment (e.g., rivers). Ratio values between 0.2 and 0.8 suggest two possible scenarios: uncertain if sediments are affected either by continuous discharge of untreated wastewater or by the release that occurred some time ago (Matić-Bujagić et al. 2016). Three sediment samples (S3, S8, and S9) showed occurrence of untreated sewage, while in three sediment samples (S2, S4, and S7) the epicoprostanol/coprostanol index was between 0.2 and 0.8. The sterol ratios at locations S1, S5, S6, and S10 were higher than 0.8 which is related to partially treated (primary and secondary) sewage (Matić-Bujagić et al. 2016). Since in the Republic of Serbia only a fraction of wastewater is treated in any way (Schröder et al. 2016), it could be concluded that sampling locations S2, S4, and S7 are affected by untreated sewage discharged in the past.

### Polycyclic aromatic hydrocarbons

Twenty-seven of 50 analyzed PAHs were quantified ranging from 43.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S9) to 1396  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S1), with an average concentration of 493  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt. Comparison of the composition profiles of two- to six-ring aromatic PAHs (except for perylene) in the investigated sediment samples revealed similarities in composition of PAHs among the sampling locations (Fig. S2). Namely, higher molecular PAHs (three-, four-, and five-ring) were the most abundant in sediment samples as higher molecular PAHs are less affected by degradation at elevated temperatures during the summer periods than lower molecular PAHs (Duong et al. 2014). The four- to five-ring PAHs were also predominant in sediment samples from the Tiber River, Italy (Montuori et al. 2016a). However, the most frequently observed PAHs at sampling locations S1 and S2 were naphthalene and its alkylated derivative 2,6-dimethylnaphthalene.

Thus, to distinguish petrogenic and pyrogenic sources of PAHs in the presented study, the ratio of methylphenanthrenes (1-, 2-, 3-, and 9-methylphenanthrene) to phenanthrene (MP/P ratio) (Colombo et al. 1989; Zakaria et al. 2002) and the ratio of fluoranthene to fluoranthene plus pyrene (Fl/(Fl + Py)) were



**Fig. 4** Relationship between coprostanol/(cholesterol + cholestanol) and coprostanol/(coprostanol + cholestanol) ratios in studied sediment samples

used. Ratios of MP/P were less than 1 in all investigated sediment samples (Tables S10-1 and S10-2), suggesting the pyrogenic PAH inputs (Zakaria et al. 2002). The ratios of Fl/(Fl + Py) were between 0.40 and 0.50 (S2, S4) indicating liquid fossil fuel (vehicle and crude oil) combustion (Yunker et al. 2002), while the values higher than 0.5 were found at all other locations indicating pyrogenic source, which is in argument with the MP/P ratio. Sampling location S4 is located near operating oil wells which was probably the reason for the petrogenic source of PAHs.

Compared with other river sediments in Europe, the concentrations of  $\sum$ PAHs (16 US EPA PAHs) in the sediment samples from Serbian rivers and canals (29.7–1047  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) were similar to those found in the Danube River, Novi Sad, Serbia (975  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Škrbić et al. 2005b); Marano and Grado Lagoon, Italy (50–1026  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Acquavita et al. 2014); the Danube River, Hungary (8.3–1202  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Nagy et al. 2014); and Durance River, France (57–1528  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Kanzari et al. 2015). The concentrations were higher than those found in the Tiber River, Italy (4.5–652  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt, 13 analyzed PAHs) (Minissi et al. 1998) and the Tiber River, Italy (158–272  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Patrolecco et al. 2010) and lower than those found in the Ammer River, Germany (112–22,900  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Liu et al. 2013), Gulf of Trieste, Italy (214–4416  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Bajt 2014), Huveaune River, France (572–4235  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Kanzari et al. 2014), and Ría de Arousa, Spain (45–7901  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Pérez-Fernández et al. 2015).

Among the total number of sediment sites (98) along the whole length of the Danube River sampled during the JDS1

study, 2 mg/kg concentration was exceeded in 17 samples only (JDS1, Summary of the Final Report Joint Danube Survey, 2002). The maximum concentration at 17 sample sites obtained for PAHs during the JDS1 study was considerably higher than the maximum level of 1135 and 1047  $\mu\text{g}/\text{kg}$  detected during the JDS2 study (JDS2, Joint Danube Survey 2, 2008) and in the presented study, respectively. This might suggest a decrease in PAH levels in the Danube sediments since 2001. Comparing the result obtained for the middle Danube region obtained in this study with the results for the River Danube basin obtained during the JDS2 study (Table S11), it could be concluded that the maximum determined concentration and the average concentration of PAHs obtained were within the range.

**Spatial distribution of persistent organic pollutants**

Forty-seven of 90 PCBs analyzed were detected in the investigated sediment samples, ranging from 0.928  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S7) to 32.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S2) (Table S8). In the investigated sediment samples, the average  $\sum$ PCB<sub>6</sub> concentration (1.57  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) was about four times lower than the average concentration of  $\sum$ PCB<sub>6</sub> (6.4  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) in the JDS2 study (JDS2, Joint Danube Survey 2, 2008) (Table S11).

Further on, the cluster analysis was carried out on the investigated sites using composition ratios of four commercial formulations of Chlophen (Germany), Aroclor (USA), Sovol (Russia), and Chlorofen (Poland). These formulations are supposed to be used in Serbia, because exact data are not available. Takasuga et al. (2006) reported congener profiles of 24

major PCB congeners in formulations mentioned above, and according to these results and the congener profiles of 24 major PCB congeners of 47 quantified in the presented study, cluster analysis was carried out. Cluster analysis was performed using composition ratios of 24 congeners for PCB formulations and the investigated sites. The dendrogram obtained is shown in Fig. S3. According to the results of cluster analysis, all of the analyzed samples are classified into the same group of highly chlorinated PCB formulations.

Among the OCPs examined in this study, dichlorodiphenyl-trichloroethanes (DDTs), hexachlorocyclohexanes (HCHs), and dieldrin were only detected (Table S8). DDTs exhibited the highest concentration followed by HCHs. The obtained concentration range for the sum of DDTs (0.455–61.2  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) was comparable with the values (3.2–61.5  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) reported by Torres et al. (2002) for sediment samples taken from the Amazon region in Brazil. The sites located on the Danube River before Novi Sad city (S7, S8) had a relatively high concentration of OCPs in comparison to the other sampling sites (Table S8). The total concentrations of the sum for the OCPs determined at sampling locations S7 and S8 were 17.1 and 61.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt, respectively, while the concentrations for other sampling sites were in the range of 0.564–7.86  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt. Obtained results (when the sampling locations S7 and S8 are excluded from calculations) are comparable with those found for sediments in the Tiber River, Italy (0.66–10.02  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Montuori et al. 2016b), and the Arc River, France (0.02–7.15  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Kanzari et al. 2012).

In order to distinguish the origin of DDT (technical DDTs or dicofol), the ratio between *o,p'*-DDT and *p,p'*-DDT was used. Dicofol was extensively used in pre-harvest as acaricide after OCPs such as DDT had been banned. Because of similarity in structures between DDT and dicofol, they exhibit analogue concerns about persistence, bioaccumulation, and influence on human and animal health (Fujii et al. 2011). In technical DDTs, the ratio of *o,p'*-DDT to *p,p'*-DDT ranges from 0.2 to 0.3, while dicofol shows the ratio from 1.3 to 9.3 or higher than 9.3 (Qiu et al. 2005). The ratio *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT was in the range of 0.5–3.9 with the exception of S1–S6 and S10. At the mentioned sampling locations, the concentrations of *p,p'*-DDT were lower than the detection limit for *p,p'*-DDT, while the concentrations of *o,p'*-DDT were higher than the detection limit for *o,p'*-DDT (Table S8) implicating that the ratio of *o,p'*-DDT/*p,p'*-DDT is higher than 1.3. This finding indicates that dicofol was the main source for all of the studied sediment samples. Additionally, in order to follow the chronology of input of DDT in the environment, the ratio of three major compounds (DDT, DDE, and DDD) was calculated. The ratio of DDE + DDD to total DDE, DDD, and DDT ((DDE + DDD)/ $\sum$ DDTs) indicates old DDT residues (> 0.5) or recent input (< 0.5) (Hitch and Day 1992; Škrbić et al. 2007). In this study, all studied samples showed the ratio of DDE and DDD to  $\sum$ DDTs (Table S8) higher than 0.5,

clearly demonstrating that there have been no recent inputs of DDT in the studied areas. The observed concentration (0.045  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) for *p,p'*-DDT at sampling location S9 (Novi Sad) in comparison with the concentration (6.31  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) obtained during the study undertaken by Škrbić et al. (2007) at the same sampling location clearly demonstrated decrease of DDT concentration during the last 10-year period.

The total HCH concentration ( $\sum$ HCHs) ranged from not detected (<LOQ) (S6, S8, and S9) to 1.03  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S3). The results obtained for HCHs at sampling location S9 are in agreement with the results obtained by Škrbić et al. (2007).

The ratio of  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH could be used to distinguish whether the origin of HCH-containing pesticides is from the technical HCH or from lindane (Iwata et al. 1993). The ratio of  $\alpha$ -HCH to  $\gamma$ -HCH between 4.6 and 5.8 is characterized for technical HCHs while the ratio of  $\alpha$ -HCH to  $\gamma$ -HCH is close to zero for lindane application (Zhang et al. 2004). The  $\alpha$ -/ $\gamma$ -HCH values obtained in the presented study were all below 2.2 indicating possible lindane usage.

### Domestic chemicals and emerging organic chemicals

Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), industrial chemicals, and others represent novel emergent compounds (Schröder et al. 2016) which comprise a large proportion of the total contaminant concentration (Fig. 3) obtained in the presented study. Emerging organic contaminants (EOCs) are defined as natural or synthetically occurring substances that are not commonly monitored in the environment, but that can induce known or suspected undesirable effects on humans and ecosystems (Stuart et al. 2012; Meffe and de Bustamante, 2014; Petrović et al. 2014; Schröder et al. 2016; Škrbić et al. 2016). Di-n-butyl phthalate (DBP), bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), and butylbenzylphthalate were quantified in investigated sediment samples, among them DBP and DEHP as two of the most used phthalate compounds (PHCs) in industrial production. DEHP was detected at two sampling locations in concentrations of 286  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S10) and 1429  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S2). During the JDS3 study, DEHP was detected in the concentration range of 1–6 mg/kg (1000–1500 km of the Danube flow; thus, in the Serbian part of the Danube River). DEHP was found in elevated concentrations at sampling location S2 confirming that this location has the highest contamination. Total PHC concentrations in positive samples ranged from 1.20  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S9) to 1429  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S2), with an average value of 657  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt. This later value is over five times lower than the sediments in Vietnam (3900  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Duong et al., 2014) and comparable to alluvial sediments in Jiang Han, China (927  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) (Liu et al. 2010). In the study undertaken by Wang et al. (2014), PHCs were detected in all 34 sediment samples analyzed in typical riverine sediments in southern Jiangsu

Province, China, and the total concentrations of the six priority control PHCs in sediments ranged from 2.3 to 80.1 mg/kg with a mean concentration of  $13.2 \pm 14.7$  mg/kg. The maximum total PHC concentration (1429  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) obtained in the presented study was lower than the total minimum concentration (2.3 mg/kg) obtained in the previously mentioned study. Also, DEHP and DBP were the dominant PHCs in the study undertaken by Wang et al. (2014). The Priority Substance data sheet for protection of benthic organisms (EQS, Environmental Quality Standards, Substance Data Sheet, 2005) provides a proposal for specific quality standards in sediment to be 100 mg DEHP/kg sediment. All sampling sites investigated in the presented study showed concentrations far below this specific standard.

Further on, at all the studied sites, additionally 17 domestic and 10 industrial chemicals were observed, including disinfectants (phenol, 3- and 4-methylphenol), fatty acid methyl esters (methyl dodecanoate, methyl myristate, methyl palmitate), cosmetics/solvents (anthraquinone), chemicals that leach from tires (e.g., 2-methoxyphenol), and intermediates in organic synthesis (2,4-dimethylphenol, bisphenol A) (Table S8). Among 17 domestic compounds, benzyl alcohol (16.7–185  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt), octanol (2.34–40.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt), and phenylethyl alcohol (0.887–12.8  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt) were detected with frequency of 100%. 2-Phenoxy ethanol was also detected in all analyzed sediment samples. Squalene, which has application in numerous vaccine and drug delivery emulsions, was observed in all analyzed sediment samples (Table S8). Chemicals that leach from tires come into the environment by abrasion of the tires with roadway surfaces and, lately, as a result of roadway runoff, are distributed to soil and sediment. Over the service life of a tire, approximately 12% of the mass is released to the environment. Different vulcanization agents and antioxidants are used during manufacture of tires, and those additives among others represent potentially environmental problems (Unice et al. 2012; Unice et al. 2015). In the presented study, four compounds (4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde, 2(3H)-benzothiazolone, 2-phenoxy-ethanol, and 2-methoxyphenol) that potentially can leach from tires were quantified in the concentration range from 27.6 to 703  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt. The obtained results were in the range with the results reported by Kadokami et al. (2013) for sediment samples in Dokai Bay, Japan (76 to 792  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt). 3- and 4-Methylphenol, which belong to the group of cresols, were detected at the elevated concentrations in the range of 1.47–684  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt with frequency of occurrence of 90%. Cresol isomers are used as precursors or synthetic intermediates in the production of pesticides, disinfectants, preservatives, and explosives while as antioxidants they were used to stabilize lubricating oil, motor fuels, rubber, polymers, elastomers, and food (Sanders et al. 2009). Chemicals used as intermediate in organic synthesis were detected with frequency less than 30%

except for 3- and 4-tert-butylphenol (100%) and carbazole (60%). For example, 3- and 4-tert-butylphenol were observed in all sediment samples, with an average concentration of 17.6  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt. Bisphenol A, used in the chemical industry as plasticizer in the production of polycarbonate and epoxy resin and as antioxidant in cosmetics, was detected at three locations in the concentration range from 3.68  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S5) to 17.0  $\mu\text{g}/\text{kg}$  dry-wt (S8). Bisphenol A was also analyzed in sediments during the JDS3 study (JDS3, Joint Danube Survey 3, 2015) and was not detected in any of the analyzed sediment samples (LOQ was 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). It was confirmed that bisphenol A has estrogenic potential even at low concentrations (Duong et al. 2015).

### Risk assessment

The presence of phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene, benzo(a)anthracene, and benzo(a)pyrene at sampling location S1 and phenanthrene, fluoranthene, and pyrene at sampling location S2, both located in the DTD canal of the urban sites of Vrba town, exceeded the threshold effect level (TEL) for mentioned PAHs (Table S12) (MacDonald et al. 2003). For the other quantified PAHs (individual compounds and sum of PAHs), obtained concentrations were significantly lower than the targeted values for TELs and probable effect levels (PELs). The  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAHs}}$  and  $\sum\text{TEQ}_{\text{US EPA PAHs}}$  obtained for sediment samples were in the range from 3.59  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$  (S9) to 103  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$  (S1) and from 3.62 to 104  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$  (Table S12), respectively. The range of  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAHs}}$  in the presented study was comparable with the range (7.05–174.4  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$  for  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAHs}}$ ) reported by Montuori et al. (2016a) for sediments sampled in the Tiber River and its estuary, Italy, and the range (3.240–154.6  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$  for  $\sum\text{TEQ}_{6\text{carPAHs}}$  (without DahA)) reported by Sarria-Villa et al. (2016) for sediment sampled in the Cauca River, Columbia. Among the seven carcinogenic PAHs, BaP accounts between 63% (S2) and 72% (S1) of the  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAHs}}$ , BbF accounts between 7.2% (S4) and 11% (S9), while DahA accounts between 4.2% (S2) and 8.8% (S3) of the  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAHs}}$ , InP accounts in the range between 3.4% (S1) and 13% (S2), while Chr, BaA, and BkF account less than 6% of the total contribution to the  $\sum\text{TEQ}_{7\text{carPAHs}}$ . The obtained result for the  $\sum\text{TEQ}_{\text{US EPA PAHs}}$  (3.62  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$ ) at sampling location S9 (Novi Sad) was compared with the result for  $\sum\text{TEQ}_{\text{US EPA PAHs}}$  (131  $\mu\text{g TEQ}/\text{kg}$ ) reported by Škrbić et al. (2005b) for the sediment sample from the same sampling location sampled in 2001. The result reveals significantly higher concentration reported in the previous study (Škrbić et al. 2005b) which could be explained as a result of the destruction of the Oil Refinery located in the vicinity of Novi Sad during the NATO intervention in 1999 when a huge amount of oil was released into the Danube River.

**Table 2** Result of PCA for targeted compounds in sediment samples

| Variable                          | PC1          | PC2          | PC3    |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------|
| Disinfectant                      | 0.681        | 0.285        | 0.535  |
| Intermediate in organic synthesis | <i>0.760</i> | 0.213        | −0.150 |
| Pesticide                         | 0.175        | 0.222        | −0.893 |
| Leaching from tire                | 0.414        | <i>0.805</i> | −0.154 |
| Personal care products            | 0.518        | 0.372        | 0.625  |
| Phytosterol                       | 0.207        | <i>0.967</i> | 0.02   |
| Cholesterol                       | 0.159        | <i>0.928</i> | 0.211  |
| Plasticizer                       | 0.549        | 0.471        | 0.207  |
| Zoosterol                         | 0.570        | <i>0.762</i> | 0.174  |
| PAHs                              | <i>0.950</i> | −0.048       | 0.023  |
| Fatty acid methyl esters          | −0.239       | <i>0.842</i> | −0.287 |
| PCBs                              | <i>0.851</i> | 0.137        | 0.052  |
| Eigenvalues                       | 6.0          | 2.4          | 1.4    |
| %Variance explained               | 50           | 20           | 12     |
| %Cumulative variance              | 50           | 70           | 82     |

Values higher than 0.700 are marked italicize and they represent how good the correlation is between the components and the original variables

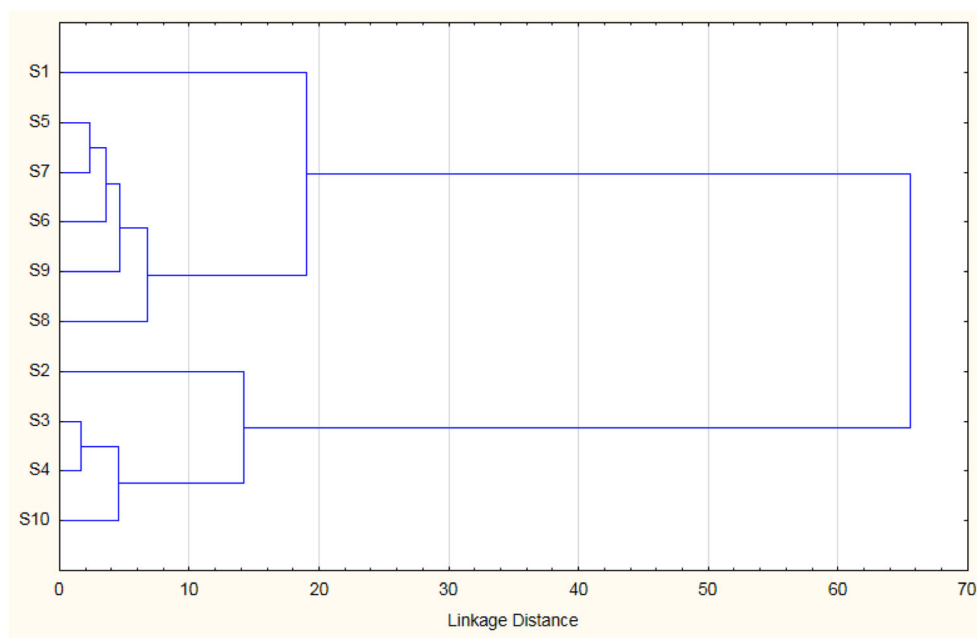
Comparing the total sum of identified PCBs in this study with the SQGs (MacDonald et al. 2003), it was shown that none of the sediment samples contained a level higher than the TEL (34.1 µg/kg dry-wt) and ERL (50 µg/kg dry-wt) targeted values for all 90 PCB congeners (Table S12). In comparison with Germany legislation which sets the target value of 20 µg/kg for each of the individual PCBs (28, 52, 101, 138, 153, 180) in sediments (Bergemann et al. 2008), none of the individual indicator congeners exceeded this target value. Regarding the TEQ evaluated for dioxin-like PCBs, six

dioxin-like PCBs (Table S12) were quantified in the presented study and the  $\sum\text{TEQ}_{\text{PCB}}$  was within the range from  $0.001 \times 10^{-3}$  µg TEQ/kg (S7) to  $2.10 \times 10^{-3}$  µg TEQ/kg (S3). The obtained results were lower than those reported by Montuori et al. (2016b) (0.0006–0.37 µg TEQ/kg) for Tiber River and its estuary, Italy, and Syed et al. (2014) (0.03–2.22 µg TEQ/kg) for Ravi River, Pakistan. It is important to point out that the total sum of the dioxin-like PCBs showed the maximum concentrations at sampling locations S1 and S2, 0.68 and 0.55 µg/kg dry-wt, respectively, while the highest  $\sum\text{TEQ}_{\text{PCB}}$  was estimated at sampling location S3 (Tables S8 and S12). At the mentioned location, dioxin-like PCB 126 was quantified and due to their higher TEF (0.1) in comparison to the other quantified dioxin-like PCBs (TEF was in the range of 0.0001–0.00003), the estimated  $\sum\text{TEQ}_{\text{PCB}}$  showed the highest value. Regarding the OCPs at sampling locations S2, S3, S7, and S8 concentrations of DDE (sum of *o,p'* and *p,p'* isomers) exceeded TEL- and ERL-targeted values while at sampling location S8, the concentration of DDE was higher than the PEL-targeted value. Additionally, DDD (sum of *o,p'* and *p,p'* isomers) exceeded the TEL and ERL target values at sampling location S8 (Table S12).

### Multivariate statistical analysis

The 143 quantified compounds of 940 investigated were divided into 12 groups (Table 2) according to their chemical similarities and usage (such as pesticides, intermediate, PCBs) in order to evaluate the spatial variation of these 12 groups (parameters) throughout the application of cluster analysis (Fig. 5). The information about the classification of

**Fig. 5** Dendrogram of hierarchical cluster analysis for investigated locations



substances into certain groups is given in Table S13. The results significantly separated small rivers (Krivaja (S3) and Begej (S10)) and the DTD canal (S2, S4) on the one side and huge rivers (e.g., the Danube and Tisza Rivers) (S5–S9) on the other side. It is worth mentioning that high concentrations observed at sampling location S2 distinguish this location from the other sampling locations at the DTD canal and small rivers. Sediment sample S1 was taken before Vrbas town and was separated in groups with rivers, clearly demonstrating that Vrbas town and its industry have huge influence on pollution of the DTD canal. Values higher than 0.700 are marked italicize and they represent how good the correlation is between the components and the original variables.

Principal component analysis applied on the same data used for CA showed three principal components (PC) with eigenvalues higher than 1.0 (Table 2), which explains 82% of the total variance of the data. Loading values > 0.700 (correlation of chemical groups) are italicized throughout Table 2 as they represent how good the correlation is between the components and the original variables. PC1 explained 50% of total variance and was positively correlated with high loading value with three parameters including PAHs, intermediates in synthesis of organic compounds, and PCBs. According to the obtained correlations between mentioned chemical groups, it could be concluded that they have similar pollution sources. These compounds are mainly related to industrial wastewater. PC2 accounting for 20% of total variance showed correlation with fatty acid methyl esters, phytosterols, cholesterol, zoosterols, and compounds that leach from tire. Mentioned compounds are associated with sewage source and runoff from traffic. An important contribution for PC3 was pesticides accounting for 12% of total variance; these chemicals were mainly related to agricultural runoff and their use in agriculture.

## Conclusion

Results obtained in the presented study revealed a widespread occurrence of different semi-volatile pollutants. The sediment samples in the Danube River and its tributaries are moderately polluted with 143 organic micro-pollutants. Among them, sterols were quantified at elevated concentrations suggesting that the water systems in Serbia are under the pressure of untreated wastewater because of absence of wastewater treatment plants. Additionally, direct discharge of untreated household wastewater to river recipient may be the possible source of PPCP pollution. All the sampling sites were more or less impacted by anthropogenic activities making the distribution of each chemical class varied among sampling locations. Throughout the application of chemometric tools such as hierarchical cluster analysis and principle component analysis, huge data set was interpreted in a more clear way, e.g., getting

the information about similar sources of pollution for certain groups of chemical contaminants. The comparison of PAH, OCP, and PCB concentrations with sediment quality guidelines revealed contaminations with PAHs and OCPs for several investigated locations. From the obtained results, it was confirmed that the screening method for 940 semi-volatile compounds applied for the first time for the study of sediment samples in Serbia is a very useful way to obtain an overview of sediment contamination. However, all the presented results cannot be obtained easily by conventional target analysis.

**Acknowledgements** Biljana Škrbić would like to thank the Japanese Society for the Promotion of Science Fellow Program 2014 for granting her fellowship to the University of Kitakyushu, Kitakyushu, Japan. The parts of this investigation were obtained within the project no. 172050 supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

## References

- Acquavita A, Falomo J, Predonzani S, Tamberlich F, Bettoso N, Mattassi G (2014) The PAH level, distribution and composition in surface sediments from a Mediterranean lagoon: the Marano and Grado Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy). *Mar Pollut Bull* 81:234–241
- Antonijević MD, Arsović M, Časlavsky J, Cvetković V, Dabić P, Franko M, Ilić G, Ivanović M, Ivanović N, Kosovac M, Medić D, Najdanović S, Nikolić M, Novaković J, Radovanović T, Ranić Đ, Šajatović B, Špijunović G, Stankov I, Tošović J, Trebše P, Vasiljević O, Schwarzbauer J (2014) Actual contamination of the Danube and Sava Rivers at Belgrade. *J Serb Chem Soc* 79:1169–1184
- Babić-Mladenović M, Kolarov V, Damjanović V (2013) Sediment regime of the Danube River in Serbia. *Int J Sediment Res* 28:470–485
- Bajt O (2014) Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Trieste sediments (northern Adriatic): potential impacts of maritime traffic. *Bull Environ. Contam. Toxicology* 93:299–305
- Bergemann M, Gaumert T, Wasserguetestelle E (2008) Hamburg. <http://www.fgg-elbe.de/dokumente/gewaesserguete.html>
- Cachada A, Pato P, Rocha-Santos T, Ferreira da Silva E, Duarte AC (2012) Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Sci Total Environ* 430:184–192
- Colombo JC, Pelletier E, Brochu C, Khallil M, Catoggio JA (1989) Determination of hydrocarbon sources using n-alkane and polyaromatic hydrocarbon distribution indexes. Case study: Rio La Plata estuary Argentina. *Environ Sci Technol* 23:888–894
- Duong HT, Kadokami K, Chau HTC, Nguyen TQ, Nguyen TT, Kong L (2015) Groundwater screening for 940 organic micro-pollutants in Hanoi and Ho Chi Minh City, Vietnam. *Environ Sci Pollut Res* 22:19835–19847
- Duong HT, Kadokami K, Pan S, Matsuura N, Nguyen TQ (2014) Screening and analysis of 940 organic micro-pollutants in river sediments in Vietnam using an automated identification and quantification database system for GC–MS. *Chemosphere* 107:462–472
- EQS, Environmental Quality Standards, Substance Data Sheet. Diethylhexylphthalate (DEHP), Common implementation strategy for the water framework directive, Final version Brussels, 31 July 2005
- Fujii Y, Haraguchi K, Harada KH, Hitomi T, Inoue K, Itoh Y, Watanabe T, Takenaka K, Uehara S, Yang HR, Kim MY, Moon CS, Kim HS, Wang P, Liu A, Hung N, Koizumi A (2011) Detection of DCF and related pesticides in human breast milk from China, Korea and Japan. *Chemosphere* 82:25–31



- Furtula V, Liu J, Chambers P, Osachoff H, Kennedy C, Harkness J (2012) Sewage treatment plants efficiencies in removal of sterols and sterol ratios as indicators of fecal contamination sources. *Water Air Soil Pollut* 223:1017–1031
- Hitch RK, Day HR (1992) Unusual persistence of DDT in some western USA soils. *Bull Environ Contam Toxicol* 48:259–264
- Iwata H, Tanabe S, Sakai N, Tatsukawa R (1993) Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environ Sci Technol* 27:1080–1098
- JDS1, Summary of the Final Report Joint Danube Survey (2002) ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria
- JDS2, Joint Danube Survey 2, Final Scientific Report, 2008, ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria
- JDS3, Joint Danube Survey 3, A Comprehensive Analysis of Danube Water Quality, 2015, ICPDR—International Commission for the Protection of the Danube River / Permanent Secretariat Vienna International Centre, D0412 P. O. Box 500, 1400 Vienna / Austria
- Kadokami K, Tanada K, Taneda K, Nakagawa K (2005) Novel gas chromatography–mass spectrometry database for automatic identification and quantification of micropollutants. *J Chromatogr A* 1089: 219–226
- Kadokami K, Li X, Pan S, Ueda N, Hamada K, Jinya D, Iwamura T (2013) Screening analysis of hundreds of sediment pollutants and evaluation of their effects on benthic organisms in Dokai Bay, Japan. *Chemosphere* 90:721–728
- Kadokami K, Pan S, Hanh DT, Li X, Miyazaki T (2012) Development of a comprehensive analytical method for semi-volatile organic compounds in sediments by using an automated identification and quantification system with a GC-MS database. *Anal Sci* 28:1183–1189
- Kanzari F, Syakti AD, Asia L, Malleret L, Mille G, Jamoussi B, Abdenrabba M, Doumenq P (2012) Aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls, organochlorine, and organophosphorous pesticides in surface sediments from the Arc river and the Berre lagoon, France. *Environ Sci Pollut Res* 19:559–576
- Kanzari F, Asia L, Syakti D, Piram A, Malleret L, Mille G, Doumenq P (2015) Distribution and risk assessment of hydrocarbons (aliphatic and PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs), and pesticides in surface sediments from an agricultural river (Durance) and an industrialized urban lagoon (Berre lagoon), France. *Environ Monit Assess* 187:591
- Kanzari F, Syakti AD, Asia L, Malleret L, Piram A, Mille G, Doumenq P (2014) Distributions and sources of persistent organic pollutants (aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and pesticides) in surface sediments of an industrialized urban river (Huveaune), France. *Sci Total Environ* 478:141–151
- Kong K, Kadokami K, Duong HT, Chau HTC (2016) Screening of 1300 organic micro-pollutants in groundwater from Beijing and Tianjin, North China. *Chemosphere* 165:221–230
- Kong L, Kadokami K, Wang S, Duong HT, Chau HTC (2015) Monitoring of 1300 organic micro-pollutants in surface waters from Tianjin, North China. *Chemosphere* 122:125–130
- Kukučka P, Audy O, Kohoutek J, Holt E, Kalábová T, Holoubek I, Klánová J (2015) Source identification, spatio-temporal distribution and ecological risk of persistent organic pollutants in sediments from the upper Danube catchment. *Chemosphere* 138:777–783
- Liu H, Liang H, Liang Y, Zhang D, Wang C, Cai H, Shvartsev SL (2010) Distribution of phthalate esters in alluvial sediment: a case study at JiangHan Plain, Central China. *Chemosphere* 78:382–388
- Liu Y, Beckingham B, Ruegner H, Li Z, Ma L, Schwientek M, Xie H, Zhao J, Grathwohl P (2013) Comparison of sedimentary PAHs in the rivers of Ammer (Germany) and Liangtan (China): differences between early- and newly-industrialized countries. *Environ Sci Technol* 47:701–709
- Long ER, Morgan LG (1991) The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program. NOAA Technical Memorandum NOS OMA 52. National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle, Washington. US government printing office: 1990-792-615223032.
- Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G (2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ Pollut* 157:561–568
- MacDonald DD, Ingersoll CG, Smorong DE, Lindskoog RA, Sloane G, Biemacki T (2003) Development and evaluation of numerical sediment quality assessment guidelines for Florida Inland waters. Technical Report, Florida Department of Environmental Protection, Florida
- Matić-Bujagić I, Grujić S, Jauković Z, Laušević M (2016) Sterol ratios as a tool for sewage pollution assessment of river sediments in Serbia. *Environ Pollut* 213:76–83
- Meffe R, de Bustamante I (2014) Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: a first overview of the situation in Italy. *Sci Total Environ* 481:280–295
- Micić V, Hofmann T (2009) Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River. *Environ Pollut* 157:2759–2768
- Minissi S, Caccese D, Passafiume F, Grella A, Eleonora C, Rizzoni M (1998) Mutagenicity (micronucleus test in *Vicia faba* root tips), polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metal content of sediments collected in Tiber river and its tributaries within the urban area of Rome. *Mutat Res* 420:77–84
- Montuori P, Aurino S, Garzonio F, Sarnacchiaro P, Nardone A, Triassi M (2016a) Distribution, sources and ecological risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediments from Tiber River and estuary, Italy. *Sci Total Environ* 566-567:1254–1267
- Montuori P, Aurino S, Garzonio F, Triassi M (2016b) Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in Tiber River and Estuary: occurrence, distribution and ecological risk. *Sci Total Environ* 571:1001–1016
- Nagy AS, Szabó J, Vass I (2014) Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary. *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng* 49:1134–1141
- Natchkov I, Case Study IX - The Danube Basin, water pollution control—a guide to the use of water quality management principles, Edited by Richard Helmer and Ivanildo Hespagnol, Published on behalf of the United Nations Environment Programme, the Water Supply & Sanitation Collaborative Council and the World Health Organization by E. & F. Spon © 1997 WHO/UNEP ISBN 0 419 22910 8
- Oliva AL, Quintas PY, La Colla NS, Arias AH, Marcovecchio JE (2015) Distribution, sources, and potential ecotoxicological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Arch Environ Contam Toxicol* 69:163–172
- Pan S, Kadokami K, Li X, Duong HT, Horiguchi T (2014) Target and screening analysis of 940 micro-pollutants in sediments in Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere* 99:109–116
- Patrolecco L, Ademollo N, Capri S, Pagnotta R, Polesello S (2010) Occurrence of priority hazardous PAHs in water, suspended particulate matter, sediment and common eels (*Anguilla anguilla*) in the urban stretch of the River Tiber (Italy). *Chemosphere* 81:1386–1392
- Pérez F, Llorca M, Köck-Schulmeyerv M, Škrbić B, Oliveira LS, Martinello KDB, Al-Dhabi NA, Antić I, Farréa M, Barceló D (2014) Assessment of perfluoroalkyl substances in food items at global scale. *Environ Res* 135:181–189

- Pérez-Fernández B, Viñas L, Franco MÁ, Bargiela J (2015) PAHs in the Ría de Arousa (NW Spain): a consideration of PAHs sources and abundance. *Mar Pollut Bull* 95:155–165
- Petrović M, Škrbić B, Živančev J, Ferrando-Climent L, Barcelo D (2014) Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia. *Sci Total Environ* 468–469:415–428
- Qi W, Liu H, Qu J, Ren H, Xu W (2011) PAH desorption from sediments with different contents of organic carbon from wastewater receiving rivers. *Environ Sci Pollut Res* 18:346–354
- Qiu X, Zhu T, Yao B, Hu J, Hu S (2005) Contribution of dicofol to the current DDT pollution in China. *Environ Sci Technol* 39:4385–4390
- Quéménéur M, Marty Y (1994) Fatty-acids and sterols in domestic wastewaters. *Water Res* 28:1217–1226
- Salo S, Verta M, Malve O, Korhonen M, Lehtoranta J, Kiviranta H, Isoasaari P, Ruokojarvi P, Koistinen J, Vartiainen T (2008) Contamination of River Kymijoki sediments with polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and mercury and their transport to the Gulf of Finland in the Baltic Sea. *Chemosphere* 73:1675–1683
- Sanders JM, Bucher JR, Peckham JC, Kissling GE, Hejtmancik MR, Chhabra RS (2009) Carcinogenesis studies of cresols in rats and mice. *Toxicology* 257:33–39
- Sarria-Villa R, Ocampo-Duque W, Páez M, Schuhmacher M (2016) Presence of PAHs in water and sediments of the Colombian Cauca River during heavy rain episodes, and implications for risk assessment. *Sci Total Environ* 540:455–465
- Schröder P, Helmreich B, Škrbić B, Carballa M, Papa M, Pastore C, Emre Z, Oehmen A, Langenhoff A, Molinos M, Dvarioniene J, Huber C, Tsagarakis KP, Martínez-Lopez E, Meric Pagano S, Vogelsang C, Mascolo G (2016) Status of hormones and painkillers in wastewater effluents across several European states—considerations for the EU watch list concerning estradiols and diclofenac. *Environ Sci Pollut Res* 23:12835–12866
- Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner F, Hofstetter CTB, Johnson A, von Gunten U, Wehrli B (2009) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313:1072–1077
- Škrbić B, Cvejanov J, Đurišić-Mladenović N (2007) Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River. *J Environ Sci Health B* 42: 311–319
- Škrbić B, Cvejanov J, Đurišić-Mladenović N (2005a) Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River. *J Environ Sci Health A* 40:29–42
- Škrbić B, Đurišić-Mladenović N (2007) Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. *Chemosphere* 68:2144–2152
- Škrbić B, Đurišić-Mladenović N, Cvejanov J (2005b) Principal component analysis of trace elements in Serbian wheat. *J Agr Food Chem* 53:2171–2175
- Škrbić B, Ji Y, Đurišić-Mladenović N, Zhao J (2016) Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children’s and adults’ exposure. *J Hazard Mater* 312:272–279
- Škrbić B, Marinković V, Antić I, Petrović-Gegić A (2017) Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 181:101–110
- Smith SL, MacDonald DD, Keenleyside KA, Ingersoll CG, Field J (1996) A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J Great Lakes Res* 22:624–638
- Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A (2012) Review of risk of from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environ* 416:1–21
- Syed JH, Malik RN, Li J, Chaemfa C, Zhang G, Jones KC (2014) Status, distribution and ecological risk of organochlorines (OCs) in the surface sediments from the Ravi River, Pakistan. *Sci Total Environ* 472: 204–211
- Takasuga T, Senthilkumar K, Matsumura T, Shiozaki K, Sakai S (2006) Isotope dilution analysis of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil and global commercial PCB formulations by high resolution gas chromatography- high resolution mass spectrometry. *Chemosphere* 62:469–484
- Torres JPM, Pfeiffer WC, Markowitz S, Pause R, Malm O, Japenga J (2002) Dichlorodiphenyltrichloroethane in soil, river sediment, and fish in the Amazon in Brazil. *Environ Res* 88:134–139
- Unice KM, Kreider ML, Panko JM (2012) Use of a deuterated internal standard with pyrolysis-GC/MS dimeric marker analysis to quantify tire tread particles in the environment. *Int J Environ Res Public Health* 9:4033–4055
- Unice KM, Bare JL, Kreider ML, Panko JM (2015) Experimental methodology for assessing the environmental fate of organic chemicals in polymer matrices using column leaching studies and OECD 308 water/sediment systems: application to tire and road wear particles. *Sci Total Environ* 533:476–487
- Wang J, Bo L, Li L, Wang D, Chen G, Christie P, Teng Y (2014) Occurrence of phthalate esters in river sediments in areas with different land use patterns. *Sci Total Environ* 500–501:113–119
- Yunker MB, Macdonald RW, Vingarzan R, Mitchell RH, Goyette D, Sylvestre S (2002) PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 33:489–451
- Zakaria MP, Takada H, Tsutsumi S, Ohno K, Yamada J, Kouno E, Kumata H (2002) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAH. *Environ Sci Technol* 36:1907–1918
- Zhang Z, Huang J, Yu G, Hong H (2004) Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environ Pollut* 130:249–261

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

## План третмана података

|  |
|--|
| <b>Назив пројекта/истраживања</b>  |
| Развој и примена напредних хроматографских и спектрометријских метода за анализу ксенобиотика и путева њихове разградње у биотским и абиотским узорцима, евиденциони број пројекта 172050.                           |
| <b>Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање</b>  |
| а) Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет Нови Сад<br>б) Универзитет у Китакујшу, Јапан (University of Kitakyushu, Tokyo University of Agriculture and Technology, Japan)                                     |
| <b>Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање</b>  |
| Докторске студије  |
| <b>1. Опис података</b>  |
| 1.1 Врста студије<br><i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i><br><b>Докторска дисертација</b>   |
| 1.2 Врсте података<br>а) <b>Квантитативни</b><br>б) <b>Квалитативни</b>  |
| 1.3. Начин прикупљања података<br>а) анкете, упитници, тестови<br>б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи<br>в) генотипови: навести врсту<br>г) административни подаци: навести врсту |

- д) узорци ткива: навести врсту
- ђ) снимци, фотографије: навести врсту

е) текст: **Научна литература**

ж) мапа, навести врсту

з) остало: **Применом инструменталне анализе**

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Excel фајл, датотека **.xlsx**
- б) SPSS фајл, датотека **.sta**
- в) PDF фајл, датотека **.pdf**
- г) Текст фајл, датотека **.docx**
- д) JPG фајл, датотека **.jpg, .tif**
- е) Остало, датотека

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли **Велики број**
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) **Велики број**

1.3.3. Поновљена мерења

- а) **да**
- б) **не**

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

- а) временски размак између поновљених мера је **један час**
- б) варијабле које се више пута мере односе се на **концентрације једињења**
- в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као **прво мерење, друго мерење**

Напомене: \_\_\_\_\_

*Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?*

- а) **Да**

б) Не

Ако је одговор не, образложити \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## 2. Прикупљање података

### 2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип: **Инструментална анализа**

б) корелационо истраживање, навести тип \_\_\_\_\_

ц) анализа текста, навести тип \_\_\_\_\_

д) остало, навести шта процена **Еколошког ризика и ризика по здравље људи**

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

**Гасни хроматограф са сингл квадруполним масеним анализатором**

**Гасни хроматограф са трипл квадруполним масеним анализатором**

### 2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да **Не**

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? \_\_\_\_\_

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да **Не**

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

\_\_\_\_\_

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

**Квалитет података је контролисан применом добре лабораторијске праксе.**

\_\_\_\_\_

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

**Унос података у матрицу проверен је од стране стране свих учесника у истраживањима**

### 3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у **Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду**.

3.1.2. URL адреса <https://www.cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI \_\_\_\_\_

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- a) **Да**
- б) Да, али после ембарга који ће трајати до \_\_\_\_\_
- в) **Не**

Ако је одговор не, навести разлог \_\_\_\_\_

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

---

---

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? \_\_\_\_\_

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

---

---

*Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.*

---

---

---

---

---

### 3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму? \_\_\_\_\_

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да **Не**

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача? Да **Не**

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да **Не**

Образложити

---

---

## 4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

### 4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности ([https://www.paragraf.rs/propisi/zakon\\_o\\_zastiti\\_podataka\\_o\\_licnosti.html](https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html)) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да **Не**

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

---

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да **Не**

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- a) Подаци нису у отвореном приступу
- б) Подаци су анонимизирани
- ц) Остало, навести шта

---

---

## 5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

- a) **јавно доступни**
- б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области
- ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

---

---

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

---

---

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

---

## 6. Улоге и одговорност



*6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података*

---

*6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима*

---

*6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима*

**Игор Антић, antic@tf.uns.ac.rs**